

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dino Bubaš

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dino Bubaš

**OCJENA DJELOTVORNOSTI ZAŠTITNIH PREMAZA *IN SITU*  
ELEKTROKEMIJSKIM MJERENJIMA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof.dr.sc Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva: dr. sc. Sanja Martinez, red. prof.

doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, rujan 2015.

## *Zahvala*

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez, na predloženoj temi, strpljenju, edukaciji, pomoći i iskazanom povjerenju pri izradi ovog završnog rada.*

*Srdačno zahvaljujem svim kolegama, asistentima i profesorima na Zavodu za elektrokemiju na susretljivosti i pokojem savjetu.*

*Hvala mojoj djevojci Ivani, na svom razumijevanju i podršci tijekom studiranja.*

## SAŽETAK

U ovom je radu metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije primijenjena na šest različitih visokootpornih premaza korištenjem dvije elektrokemijske ćelije različitih konstrukcija od kojih je jedna pogodnija za primjenu u laboratoriju, a druga za mjerenja *in situ*. Rezultati dobiveni dvjema eksperimentalnim i dvijema računskim strategijama obrađeni su statistički te međusobno uspoređeni.

Numeričke vrijednosti električnih svojstava premaza dobivene su izravnim očitanjem otpora pri 0.1 Hz i kapaciteta pri 100 Hz u slučaju obje ćelije i preciznije, matematičkim modeliranjem, samo u slučaju velike ćelije. Impedancijski rezultati za malu ćeliju razlikuju se od onih u velikoj po većem rasipavanju mjernih točaka u niskofrekventnom području što modeliranje rezultata male ćelije čini nemogućim.

Dobiveno je izvrsno slaganje modeliranih kapaciteta i izravno očitanih kapaciteta za veliku ćeliju ( $r^2=0.997$ ), te nešto lošije za malu ćeliju ( $r^2=0.834$ ). Modelirani otpori veći su od izravno očitanih jer predstavljaju ekstrapolaciju ponašanja elektrode u područje istosmjerne struje. Primijeni li se kriterij ocjene premaza na osnovu otpornosti pri 0.1 Hz, svi su ispitivani premazi izvrsnih zaštitnih svojstava ( $> 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ ), a s pomoću obje ćelije mogu se razlučiti najlošiji, tamno sivi ( $\approx 9$  i  $6 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ ) i najbolji, bijeli ( $\approx 153$  i  $59 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ ) premaz. Redosljed djelotvornosti zaštitnih premaza s otpornošću unutar istog reda veličine nemoguće je pouzdano razlučiti. Ipak, zbog kriterija ocjene premaza koji se za pojedinu ocjenu proteže unutar 1.5 do 2 reda veličine, može se zaključiti da primjena male ćelije daje prihvatljive rezultate za mjerenja na objektima *in situ*.

Ključne riječi: korozija, premaz, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

## ABSTRACT

In this work, the method of electrochemical impedance spectroscopy is applied on six different high impedance coatings using two electrochemical cells of different construction, of which one is more suitable for laboratory usage, whereas the other one for measurements *in situ*. The given results from two experimental and two computational strategies are processed statistically and mutually compared.

Numeric values of electrical properties of coatings were given by direct reading of the impedance on 0.1 Hz and the capacitance on 100 Hz for both cells, and by mathematical modeling for the big cell. The impedance results for the small cell differ from the ones in the big one in greater dissipation of measured points in low frequency range, which in turn makes results modeling of the small cell impedance results impossible.

There is an excellent correlation of modulated capacitances and the directly read capacitances for the big cell ( $r^2=0.997$ ), and the correlation is lower for the small cell ( $r^2=0.834$ ). Modelled impedances are higher than the ones directly read because they represent the extrapolation of the electrode behavior in the DC range. If the evaluation coating criteria is applied based on 0.1 Hz impedance, all tested coatings have excellent protective properties ( $> 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ ), and by both cells the worst coating, the dark grey one ( $\approx 9$  and  $6 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ ), and the best coating, the white one ( $\approx 153$  and  $59 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ ) can be distinguished. The efficiency of protective coatings having impedance within the same order of magnitude is impossible to do for certain. However, because of the evaluation coating criteria which for individual rating spreads within 1.5 up to 2 order of magnitude, it can be concluded that applying the small cell provides acceptable results for measurements on objects *in situ*.

Key words: corrosion, coating, electrochemical impedance spectroscopy

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. Zaštita organskim premazima .....	3
2.2. Sastav organskih premaza .....	3
2.2.1. Veziva.....	3
2.2.2. Otapala .....	4
2.2.3. Pigmenti .....	4
2.2.4. Punila.....	4
2.2.5. Aditivi.....	5
2.3. Klasifikacija organskih premaza .....	5
3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS) .....	7
3.1. Teorijske osnove EIS-a .....	7
3.2. Impedancija kao vektor .....	9
3.3. Elementi strujnog kruga kao elementi impedancije .....	10
3.4. Impedancijski spektri .....	14
3.5. Ekvivalentni strujni krug i impedancijski spektri za ispitivanje premaza.....	17
4. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
4.1. Aparatura.....	22
4.2. Velika elektrokemijska ćelija .....	23
4.3. Mala elektrokemijska ćelija .....	23
5. REZULTATI I RASPRAVA .....	24
6. ZAKLJUČAK .....	37
7. SIMBOLI .....	38
8. LITERATURA .....	39
9. ŽIVOTOPIS .....	41

## 1. UVOD

Korozijski procesi su u današnje vrijeme jedni od najštetnijih pojava redoks reakcija. Mehanizam korozijskog procesa se sastoji od najmanje dvije elektrokemijske parcijalne jednačbe koje su međusobno povezane i odvijaju se istodobno na metalnoj površini koja je u interakciji s okolinom pri čemu se metal oksidira (anodna reakcija), a tvar iz okoline reducira (katodna reakcija). Korozija i okoliš u kojem do nje dolazi međusobno su povezani i mijenjaju jedno drugo. Korozijski proces čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi, a to su ioni, soli, oksidi i hidroksidi. Korozija je spontan proces, koji se ne može spriječiti, već se može samo usporiti [1].

S ekonomskog stajališta korozija metala uzrokuje velike troškove u gospodarstvu jer štetno djeluje na sirovine i proizvode smanjujući njihovu uporabnu vrijednost gubitkom mase metala. Procjene gubitaka uzrokovanih utjecajem korozije metala, uništavanja objekata i opreme te mjera za zaštitu od korozije pokazuju da se u industrijskim zemljama troškovi kreću u rasponu od 3 do 5% bruto domaćeg proizvoda godišnje [1].

Mnoge metode razvijene su radi zaštite metala od njihove okoline, ali organski premazi pokazali su se kao najperspektivnijom metodom zaštite. Zbog ekonomskih razloga poželjno je da životni vijek zaštitnog premaza, čija je uloga odvajanje metalne površine od korozivnih uvjeta okoline, bude što duži. Djelotvornost antikorozivnih premaza utvrđuje se kvalitetom ukupnog sustava koji se sastoji od metalne podloge, predobrade površine metala, vrste premaza, metode nanošenja samog premaza, postupka obnove premaza i same okoline. Razvoj novih premaza za određene korozivne uvjete okoline zahtijeva opsežnu karakterizaciju brojnih svojstava premaza. Premaz mora biti postojan na svim dijelovima površine metala koji se štiti. U slučaju kada nanese premaz na metalnu površinu pokazuje nepravilnosti i nesavršenosti moguća je pojava korozije. Premazi se koriste za zaštitu od mehaničkog propadanja, zbog estetskih razloga ili zbog obnavljanja istrošenih ili loše izrađenih proizvoda. Svojstva kvalitetnog premaza ovise o samoj vrsti premaza, o njegovoj debljini, o čvrstoći prijanjanja i o stupnju kompaktnosti kao i postupku nanošenja koji uključuje preobradu metalne površine za nanošenje premaza, nanošenje u užem smislu i završnu obradu premaza. Zaštitno djelovanje premaza je višestruko: premaz povećava električku otpornost u krugu anode i katode korozijskog članka na površini metala konstrukcije,

povećava otpor difuziji kisika prema površini metala i time usporava katodnu reakciju te usporava difuziju metalnih iona od aktivnih mjesta na površini metala i time usporava anodnu reakciju otapanja metala [2].

Budući da korozija metala s nanesenim premazom predstavlja elektrokemijski proces, moguće je ocijeniti djelotvornost zaštitnih premaza elektrokemijskim mjernim tehnikama. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) pokazala se vrlo pogodnom za ovu svrhu. EIS metoda se koristi za istraživanje fenomena: elektrokemijskih reakcija na granici faza metal/elektrolit, apsorpcije i transporta vode kroz zaštitne premaze i djelotvornosti zaštite metala premazima prilikom izlaganja korozivnoj okolini. Ova tehnika se pokazala kao napredna metoda za proučavanja propadanja premaza koji su naneseni na metalne podloge jer time možemo saznati ključne informacije o prodiranju vode, razvoju nepravilnosti u premazima, raslojavanju te mehanizmu korozije ispod premaza kako bi u konačnici na temelju prikupljenih podataka mogli donijeti zaključke o kvaliteti premaza [3].

U ovom radu EIS metoda primijenjena je na šest različitih visokootpornih premaza korištenjem dvije elektrokemijske ćelije različitih konstrukcija od kojih je jedna pogodnija za primjenu u laboratoriju, a druga za mjerenja *in situ*. Rezultati dobiveni dvjema eksperimentalnim strategijama obrađeni su statistički te međusobno uspoređeni.



## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Zaštita organskim premazima**

Jedna od najraširenijih metoda zaštite od korozije u današnje vrijeme je prevlačenje metalne površine organskim premazima. Organskim premazima smatraju se sve one tvari koje u praškastom, pastoznom ili tekućem stanju sačinjene od organske tvari nanese na podlogu u tankom sloju prelaze u tvrd i dobro prianjajući zaštitni film. Tako nanese sloj premaza utječe na svojstva površine koja se želi zaštititi. Primarna uloga organskog premaza je da djeluje kao zaštitna barijera između metala i njegove korozivne sredine osiguravajući time otpornost prema transportu iona, vode i kisika kroz zaštitni sloj. Korištenje organskih premaza je višenamjensko, pa se koristi za povećanje korozijske otpornosti, povećanje otpornosti na trošenje abrazijom te u dekorativne svrhe. Radi postizanja optimalne otpornosti prema koroziji i trošenju nužno je korištenje višestrukih slojeva organskih premaza [2].

### **2.2. Sastav organskih premaza**

Premazi su uglavnom disperzije pigmenata, punila, aditiva i otapala u matrici veziva (najčešće na polimernoj osnovi) koje je ujedno i najvažnija strukturna komponenta svakog dobrog zaštitnog premaza. Vezivo čini opnu premaza, otapalo otapa vezivo i smanjuje viskoznost dok netopljivi praškovi (pigmenti i punila) daju nijansu i čine premaze neprozirnim [1].

#### **2.2.1. Veziva**

Veziva tvore temelj dobrog premaza, kompaktna su polimerna smjesa jedne ili više organskih tvari koja povezuju sve komponente premaza u homogenu cjelinu. Viskoznost i sastav korištenog veziva uvelike utječe na propusnost, otpornost na kemikalije i djelovanje UV zračenja na zaštitni premaz. Najvažnija veziva koja se koriste su na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivate celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari [1].

### **2.2.2. Otapala**

Otapala su hlapljivi organski spojevi koji otapaju veziva premaznih sredstava i reguliraju viskoznost kako bi premazi mogli dobro prijanjati na površinu u tankom, glatkom i kontinuiranom sloju. Snižavanjem viskoznosti omogućuje se bolje homogeno miješanje veziva i ostalih komponenata. Premazi obično sadrže smjese otapala kako bi se postigla željena svojstva. Izborom otapala možemo utjecati na viskoznost, teksturu, poroznost pa i na brzinu sušenja i sjaj. Otapala se često koriste i za skidanje starih premaza kao i za odmašćivanje. Najvažnija otapala koja se koriste su niskoviskozne i lako hlapljive smjese na osnovi alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola i ketona [1].

### **2.2.3. Pigmenti**

Pigmenti su praškaste, fino dispergirane organske ili anorganske, obojene ili bezbojne čestice koje premazima daju neprozirnost i obojenje selektivno apsorbirajući i reflektirajući svjetlost. Imaju veliki indeks loma te su takve supstancije praktički netopive u otapalima i vezivima. Većina pigmenata (80%) su anorganski spojevi koji se u prirodi pojavljuju u obliku oksida, hidroksida i soli metala. Kao pigmenti koriste se još i metalni praškovi, grafit te organski spojevi. Uloga pigmenata je da premaze učine obojenima i neprozirnim čak i pri manjim debljinama, da povećavaju zaštitna svojstva, osiguravaju kemijsku i toplinsku postojanost te da poboljšavaju mehanička svojstva premaza [1].

### **2.2.4. Punila**

Punila su bijeli ili slabo obojeni anorganski praškasti materijali kristalne ili amorfne strukture. Znatno su jeftiniji od pigmenata i često se dodaju premazima umjesto jednog dijela pigmenata, čime se smanjuje cijena premaznih sredstava. Dodavanjem odgovarajućih punila poboljšavaju se mehanička svojstva premaza, njihova kemijska postojanost kao i zaštitna svojstva. Dobivaju se iz prirodnih mineralnih ruda ili sintetskim postupkom taloženja iz vodenih otopina. Prema kemijskom sastavu dijele se na sulfate, karbonate, okside i silikate [1].

### 2.2.5. Aditivi

Aditivi su anorganske mineralne tvari koje se dodaju zaštitnim premazima u malim udjelima da bi se uklonili nedostaci (pjenjenje, sedimentacija, loše razlijevanje) i osigurala neka specifična svojstva koja se teško postižu (klizavost, otpornost na abraziju i udarce, prianjanje među slojevima). Glavni ekstenderi su katalizatori polimerizacije prilikom umrežavanja, omekšivači koji homogeniziraju film premaza, sredstva protiv pjenjenja, sredstva za sprječavanje sedimentacije kao i disperzanti koji se dodaju kao pomoćna sredstva za stabilnost suspenzije [1].

### 2.3. Klasifikacija organskih premaza

Glavni načini podjele organskih premazu su:

- prema sastavu - podjela prema vrsti veziva, a ponekad i vrsti pigmenata ili otapala
- prema osnovnoj namjeni - premazi za zaštitu od korozije, premazi za zaštitu od biološkog obraštanja, premazi za električnu izolaciju, premazi za zaštitu od požara, premazi za dekoraciju
- prema načinu sušenja - konvertibilni i nekonvertibilni

**Konvertibilni premazi** su premazi koji se suše polimerizacijom ili oksidacijom. Oba su procesa nepovratna jer nastaje umreženi sloj netopljiv u osnovnom otapalu.

**Nekonvertibilni premazi** su premazi koji se suše isparavanjem otapala i nakon nanošenja na metalnu površinu, nisu podložni kemijskim promjenama.

- prema broju komponenata - jednokomponentni, dvokomponentni i višekomponentni
- prema izgledu - bezbojni premazi, boje, neprozirne boje i lakovi, sjajne i mat boje
- prema podlogama na koje se nanose - premazi za drvo, beton, plastiku, metal, keramiku
- prema trajnosti zaštite - kratkotrajni (do 5 godina), srednje trajni (5-10 godina), dugotrajni (10- 20 godina)
- prema ulozi u premaznom sustavu - temeljni, međuslojni i završni (pokrivni) premazi

Organski premazi se nanose na metalne površine najčešće u dva ili više sloja.

**Temeljni sloj** je najvažniji sloj svih antikorozivnih premaza. Izravno se nanosi na metalne površine s ciljem da osigura dobru prionjivost za metalnu podlogu i zaustavi ili uspori napredak korozije. Značajke dobrog primjera su dobra prionjivost, velika čvrstoća sloja, inertnost prema okolini, jaka veza s međupremazom i elastičnost.

**Međusloj** predstavlja vezu između temeljnog i završnog premaza, a može se sastojati od jednog ili više slojeva. Sadrži obično listićaste pigmente koji prijanjaju na temeljni premaz i onemogućuju prodor kisika i vlage do podloge što je ujedno i najvažnije zaštitno svojstvo međusloja. Također, međupremaz osigurava jaku kemijsku i električnu otpornost sustava, povezanost i kompaktnost temeljnog i završnog sloja, potrebnu debljinu zaštitnog premaza.

**Završni sloj** se nanosi kao konačni, pokrivni sloj na prethodno nanesene slojeve. Brzo se suši na zraku, reakcijom oksidacije s kisikom pri čemu se stvrdne i daje često estetski tražene karakteristike površine kao što su nijansa boje, izgled i stupanj sjaja. Glavna svrha završnog premaza je osigurati otpornost sustava premaza od vode, kemikalija i vanjskih vremenskih utjecaja [2].

### 3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je mjerna tehnika koja se zasniva na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (struje ili potencijala) na ispitivani sustav, mjerenju, te analizi odziva (struje ili potencijala) strujnog kruga kao funkciju frekvencije na pobudni signal.

EIS tehnika obično koristi vrlo male i promjenjive pobudne amplitude potencijala u rasponu od 5 do 10mV od vrha do vrha vala, širokog raspona frekvencija od 1 mHz do 100 kHz. Pobudni val takve amplitude uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava umanjujući pogreške uzrokovane mjernom tehnikom. Sustav se time pobuđuje iz vremenski neovisnog stanja što je onda okidač za pokretanje različitih elektrokemijskih reakcija [4,9].

Impedancija je napredna i nedestruktivna *in situ* metoda, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava pri proučavanju fenomena na granici faza. Budući da elektrokemijski impedancijski eksperimenti prikupljaju podatke o elektrodnom kapacitetu i o kinetici prijelaza/prijenosa naboja, takve tehnike mogu omogućiti dobivanje dragocjenih mehanističkih i kinetičkih informacija pa se stoga provode u svrhu istraživanja kemijskih senzora, poluvodiča, baterija, kondenzatora i određivanja kvalitete premaza.

Također, EIS mjerna tehnika ne uključuje linearnu promjenu potencijala pa se mjerenja mogu izvoditi u slabo vodljivim otopinama (male električne provodnosti) za razliku od mjernih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji gdje se javljaju ozbiljne greške pri kontroli potencijala jer su takve tehnike destruktivne pa dolazi i do narušavanja sustava, tj. mijenjanja stanja površine radne elektrode i njene okoline. Metoda se može koristiti i za određivanje nekompensiranog otpora elektrokemijske ćelije [9].

#### 3.1. Teorijske osnove EIS-a

U teoriji istosmjerne struje, gdje je broj titraja u sekundi (frekvencija) jednaka 0 Hz, otpor se definira Ohmovim zakonom [5]:

$$E = I * R \quad (1)$$

gdje je  $E$ -potencijal (V),  $I$ -jakost struje (A) i  $R$ -otpor ( $\Omega$ ).

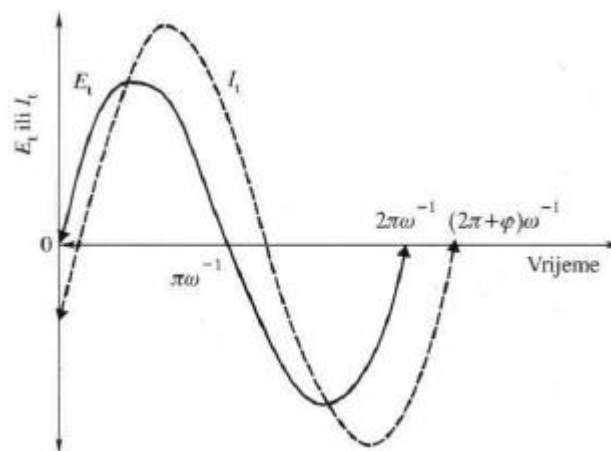
U teoriji izmjenične struje, gdje je frekvencija različita od nule, vrijedi analogna jednažba [5] :

$$E = I * Z \quad (2)$$

gdje je  $Z$ - kompleksni otpor ili impedancija ( $\Omega$ ) koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Teorija izmjeničnih struja razvijena je za linearne sustave, a budući da su korozijski procesi inherentno nelinearni, ulazna sinusna harmonička perturbacija potencijala promjenjive frekvencije mora bit vrlo mala ( $|\Delta E| \leq 10 \text{ mV}$ ) da signal odziva ispitivanog sustava bude linearan. Korištenjem niskih amplitudnih pobudnih signala koji predstavljaju visinu izmjenično promjenjivog signala dolazi do malih pomaka ispitivanog sustava iz vremenski neovisnog početnog stanja čime dobivamo linearni odziv sustava u svakoj točki njegovog početnog stanja koje možemo prikazati linearnim jednažbama.

Slika 3.1 prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala,  $E$  kao pobudnog signala kroz strujni krug i rezultirajuću struju  $I$  kao odziv strujnog kruga. Krivulje  $E$  i  $I$  se međusobno razlikuju u visini vala izmjenično promjenjivog signala (amplitudi) te se brijegovi i dolovi putujućih signala pobude i odziva ne preklapaju u istoj točki u istom vremenu, što znači da nemaju isti fazni pomak. U slučaju kada izmjenična struja prolazi kroz otpornik, amplitude valova koji su u fazi će im biti različite [6].



**Slika 3.1.** [6] Sinusoidalna krivulja za pobudni signal potencijala ( $E$ ) i struju ( $I$ ) odziva.

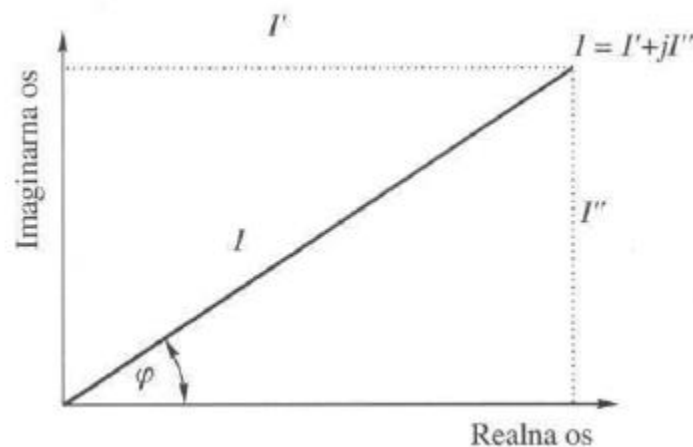
Sinusoidalne krivulje struje i potencijala se mogu izraziti matematičkim jednadžbama [1, 5]:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

$$E(t) = A \sin(\omega t) \quad (4)$$

### 3.2. Impedancija kao vektor

Metodom vektorske analize moguće je okarakterizirati krivulju pobudnog i odzivnog signala. Uobičajeno je prikazivati vektore kompleksnim brojevima. U tom slučaju, komponenta vektora s x-osi predstavljena je realnim brojem, a komponenta vektora s y-osi množi se s imaginarnom jedinicom,  $j$ . Strujni vektor se grafički opisuje veličinom struje ( $I$ ) koja se kao vektor može rastaviti na realnu ( $I'$ ) i imaginarnu ( $I''$ ) komponentu te faznim kutom ( $\varphi$ ) u koordinatnom sustavu u kojem ordinata predstavlja imaginarnu os, a apscisa realnu os što prikazuje slika 3.2.



**Slika 3.2.** [5] Vektor struje opisan realnom ( $I'$ ) i imaginarnom ( $I''$ ) koordinatom.

Strujni vektor se matematički može iskazati kao suma realne i imaginarne komponente jednadžbom [5]:

$$I_{uk} = \sum I' + I''j \quad \text{gdje je} \quad j = \sqrt{-1} \quad (5)$$

Realna i imaginarna komponenta pobudnog vala potencijala i rezultirajućeg vala struje su definirane u odnosu na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je točno  $90^\circ$  izvan faze. Referentni val nam omogućuje da strujni ili val

potencijala izrazimo u vektorskom obliku s obzirom na pripadajuće komponente osi. Odnos između pobudnog vala potencijala i vala struje odziva određen je odnosom njihovih amplituda i faznog kuta ( $\varphi$ ), koji se definira kao razlika u pomaku između dviju mjerljivih veličina pa upravo taj odnos definira impedanciju kao vektorsku veličinu. Impedancijski vektor  $Z$ , se izračunava kao omjer vektora potencijala i vektora struje [5]:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E_j''}{I' + I_j''} \quad (6)$$

Slijedi izraz rezultirajućeg vektora za impedanciju [5]:

$$Z = Z' + Z''j \quad (7)$$

Analogno slici 3.2, apsolutna vrijednost impedancije, (radijus vektor) je [5] :

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (8)$$

A fazni kut je [5]:

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (9)$$

### 3.3. Elementi strujnog kruga kao elementi impedancije


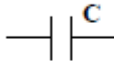
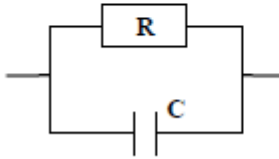
Glavna prednost EIS mjerne tehnike je predodžba ispitivanog elektrokemijskog sustava prikladnim elektroničkim modelom koji se sastoji od različitih električnih elemenata čija je uloga aproksimacija ponašanja elektrokemijske ćelije. Elektrokemijska ćelija je složen sustav koji se sastoji od elektroda, elektrolita i minimalno dvije međufazne granice na kojima se odvijaju elektrokemijske reakcije pa se njihova svojstva u električnom strujnom krugu prikazuju kombinacijom otpora i kapaciteta [12].

Jednostavnom i/ili složenom kombinacijom elemenata električnog strujnog kruga moraju se moći opisati električna svojstva ispitivanog elektrokemijskog članka. Ukupna impedancija takvog sustava će biti suma svih pridonosećih elemenata impedancije. Numeričke vrijednosti elemenata strujnog kruga dobivaju se matematičkim prilagođavanjem, tzv. fitanjem, izmjerenih podataka s izabranim modelom strujnog kruga.

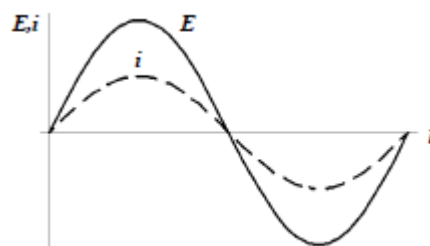


Tablica 3.1 prikazuje jednostavne elemente strujnog kruga (otpornik, kondenzator te paralelno spojene otpornik i kondenzator koji simuliraju polarizacijski otpor kao otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici i kapacitet elektrokemijskog dvosloja na međufaznoj granici) te impedancijske relacije koje ih opisuju [1,5,7].

**Tablica 3.1** [1]. Elementi strujnog kruga i pripadajuće impedancijske jednačbe.

Element kruga	Impedancijska jednačba
	$Z = R + j0$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

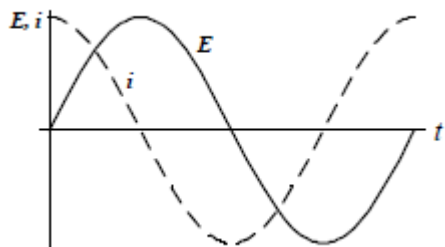
Impedancija **otpornika** je realni broj i nema imaginarnu komponentu što se vidi iz formule dane u tablici 3.1. Pobudni signal potencijala i odzivni signal struje su u fazi jer je fazni pomak  $0^\circ$  što se vidi na slici 3.3. I struja i potencijal neovisni su o frekvenciji.



**Slika 3.3.** [8] Signali struje kroz otpornik i potencijala koji su u fazi.

Impedancija **kondenzatora** nema realnu komponentu, imaginarni je broj koji ovisi o kapacitetu ( $C$ ) i frekvenciji ( $\omega$ ) što se vidi iz formule u tablici 3.1. Rezultirajući signal struje kroz kondenzator je  $90^\circ$  izvan faze u odnosu na pobudni signal potencijala kroz njega. Iz slike 3.4. se vidi da odzivna struja prethodi pobudnom potencijalu. Impedancija kondenzatora se mijenja

obrnuto razmjerno s frekvencijom što znači da pa se pri niskim frekvencijama kondenzator ponaša kao otvoreni strujni krug i impedancija mu teži u beskonačnost. Analogno tome, pri visokim frekvencijama kondenzator se ponaša kao zatvoreni strujni krug i njegova vrijednost impedancije teži nuli [8].



**Slika 3.4.** [8] Signali struje i potencijala u različitim fazama kroz kondenzator.

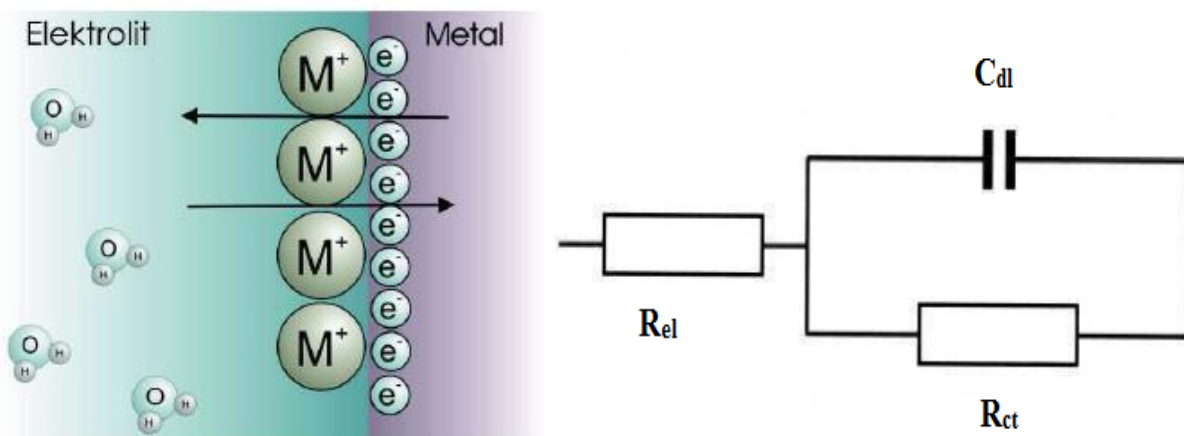
Ukupna impedancija u strujnom krugu je vektorska suma impedancijskih vrijednosti pripadajućih elemenata kruga, otpornika i kondenzatora. Za dva elementa strujnog kruga spojena u seriju, ukupna impedancija je zbroj doprinosa impedancije kondenzatora (koji ima samo imaginarnu komponentu) i impedancije otpornika (koji ima samo realnu komponentu) [5].

$$Z = Z_C + Z_R \quad (10)$$

Za dva paralelno spojena elementa strujnog kruga, ukupna impedancija je zbroj njihovih inverznih vrijednosti impedancije [5].

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_R} \quad (11)$$

Impedancijski odziv svakog mjerenja se predoduje ekvivalentnim strujnim krugom. Svaki električki element aproksimira određeno svojstvo elektrokemijske ćelije. Najjednostavniji električki krug za opis međufazne granice elektroda/elektrolit u korozijskom sustavu je Randlesov krug prikazan na slici 3.5.



**Slika 3.5.** [7,8] Ekvivalentni strujni krug jednostavne elektrokemijske ćelije.

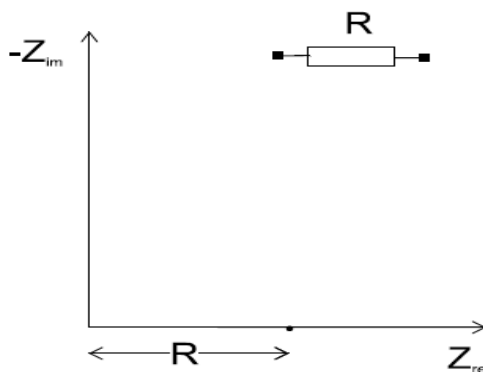
Neželjeni otpor elektrolita ili omski otpor između radne i referentne elektrode predviđa se čistim otpornikom ( $R_{el}$ ) koji se spaja u seriju u Randlesovom strujnom krugu. Međufazna granica elektroda/elektrolit nastaje uranjanjem elektrode u otopinu elektrolita i može se opisati kao nefaradejski i faradejski sustav:

- Nefaradejski sustav je međufazni sustav u kojem dolazi do promjena na granici faza elektroda/elektrolit što za posljedicu ima nabijanje i izbijanje elektrokemijskog dvosloja i aproksimira se kondenzatorom ( $C_{dl}$ ) koji se spaja paralelno u Randlesovom krugu. Mjerenje kapaciteta dvosloja daje informacije o pojavama adsorpcije ili desorpcije. U nekim sustavima,  $C_{dl}$  ne predstavlja kapacitet dvosloja, već može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim premazima [14].
- Faradejski sustav je sustav na granici faza elektroda/elektrolit unutar kojeg se uz nefaradejski proces nabijanja i izbijanja dvosloja odvijaju i dodatne reakcije u kojima dolazi do prijenosa elektrona. Takve reakcije koje uključuju prijenos elektrona (npr. katodna reakcija izbijanja vodika) pokazuju polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici te se prikazuju otpornikom ( $R_p$ ) koji se spaja paralelno u ekvivalentnom strujnom krugu. Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izračunati brzina odvijanja elektrokemijske reakcije [14].

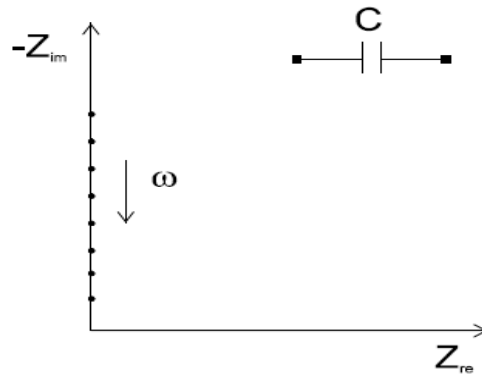
### 3.4. Impedancijski spektri

Impedancijski spektar je grafički prikaz eksperimentalno dobivenih rezultata impedancije. Za prikazivanje rezultata mjerenja impedancije, eksperimentalnih podataka, koji se na svakoj mjerenoj frekvenciji unutar zadanog frekvencijskog raspona sastoje od realne i imaginarne komponente potencijala ( $E'$  i  $E''$ ) te realne i imaginarne komponente struje ( $I'$  i  $I''$ ) mogu se koristiti različiti grafički oblici. Za svaku pobudnu frekvenciju mogu se izračunati fazni kut ( $\varphi$ ) i ukupna impedancija ( $Z$ ). Svaki oblik prikaza ima specifičnih prednosti za otkrivanje određenih karakteristika ispitivanog sustava. Ponašanje stvarnog elektrokemijskog sustava može se otkriti samo sagledavanjem svih raspoloživih grafičkih oblika prikaza.

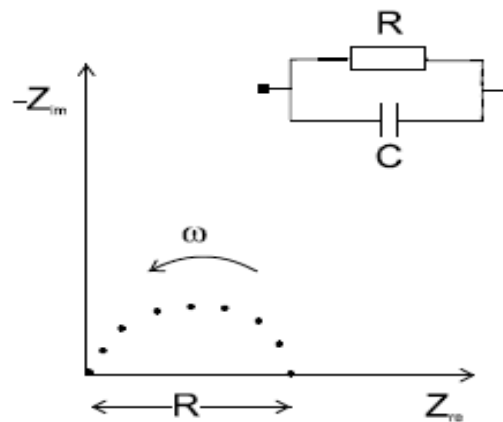
Najčešći grafički prikaz impedancijskih podataka je Nyquistov prikaz. Na slikama 3.6, 3.7 i 3.8 prikazani su osnovni elementi električnog kruga u kompleksnoj ravnini:



**Slika 3.6.**[5] Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od otpornika.



**Slika 3.7.** [5] Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od kondenzatora.

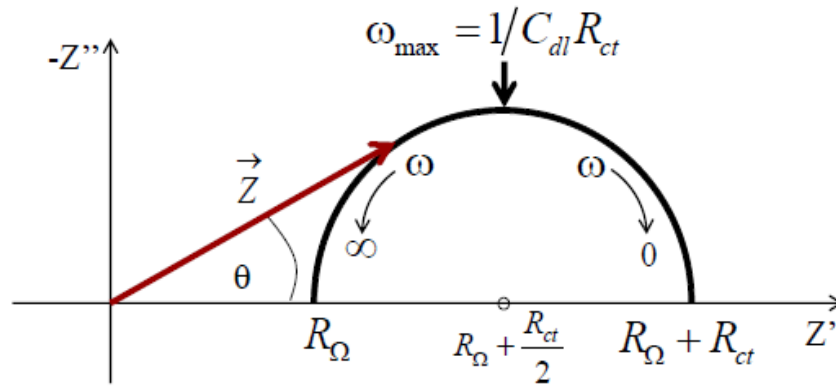


**Slika 3.8.** [5] Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od paralelne kombinacije otpornika i kondenzatora.

Nyquistov impedancijski spektar je grafički prikaz rezultata impedancije u kompleksnoj ravnini i predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije ( $Z''$ ) na y-osi u odnosu na realnu komponentu impedancije ( $Z'$ ) na x-osi za svaku pobudnu frekvenciju ( $\omega$ ). Svaka mjerena točka je vektor impedancije kod neke frekvencije u zadanom frekvencijskom rasponu pri narinutom konstantnom potencijalu. Nyquistovog spektar ima za prednost oblik prikaza koji omogućuje da se lako vidi efekt omskog otpora, a ujedno i naglašava komponente kruga koje su spojene serijski, kao što je omski otpor elektrolita ( $R_\Omega$ ). Glavni nedostaci Nyquistovog prikaza su da frekvencija nije dovoljno jasno istaknuta i da iako se omski i polarizacijski otpor lako

očítavaju izravno iz prikaza, kapacitet se može izračunati samo ako su poznati frekvencijski podaci. Frekvencija koja odgovara vrhu kapacitivne petlje ( $\omega_{\max}$ ), može se uzeti za izračunavanje kapaciteta ( $C_{dl}$ ), ako je polarizacijski otpor ( $R_{ct}$ ) poznat [13].

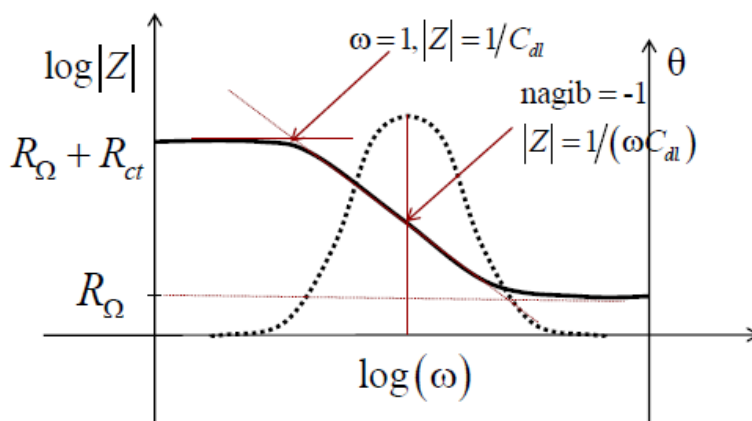
Slika 3.9 prikazuje da je impedancija određena omskim otporom elektrolita ( $R_{\Omega}$ ) pri najvišim vrijednostima frekvencijama ( $\omega \rightarrow \infty$ ) što se vidi na lijevoj strani kapacitivne petlje koja siječe x-os, a pri niskim frekvencijama ( $\omega \rightarrow 0$ ) na desnoj strani polukruga, impedancija je uvjetovana otporom čija je vrijednost ( $R_{ct} + R_{\Omega}$ ). Polarizacijski otpor ( $R_{ct}$ ) se može izračunati iz razlike vrijednosti otpora pri najvišoj i najnižoj frekvenciji. Impedancija je na srednjim vrijednostima frekvencija, na vrhu polukruga, određena kapacitetom. Fazni kut se približava vrijednosti pravog kuta,  $90^\circ$ . Kapacitet se izračunava iz vrijednosti frekvencije ( $\omega_{\max}$ ) na vrhu polukruga i prethodno izračunatog polarizacijskog otpora ( $R_{ct}$ ) prema formuli vidljivoj na slici 3.9 [13].



**Slika 3.9.** [8] Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav.

Drugi način grafičkog predočavanja eksperimentalnih rezultata koji također služi za iskazivanje impedancijskih podataka je Bodeov prikaz. Bodeov spektar prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $\log|Z|$  i faznog kuta ( $\varphi$ ) u odnosu na logaritamsku vrijednost frekvencije  $\log(\omega)$ . Prednost ovakve vrste prikaza podataka je što jasno prikazuje vrijednosti  $|Z|$  i  $\varphi$  u cijelom području frekvencija, a glavni nedostatak je prikaz dvije grafičke ovisnosti umjesto jedne. Iz Bodeovog grafičkog prikaza ovisnosti  $\log|Z|$  o  $\log(\omega)$  na slici 3.10 vidi se da se u području najviših frekvencija ( $\omega \rightarrow \infty$ ) može očitati omski otpor elektrolita ( $R_{\Omega}$ ) i

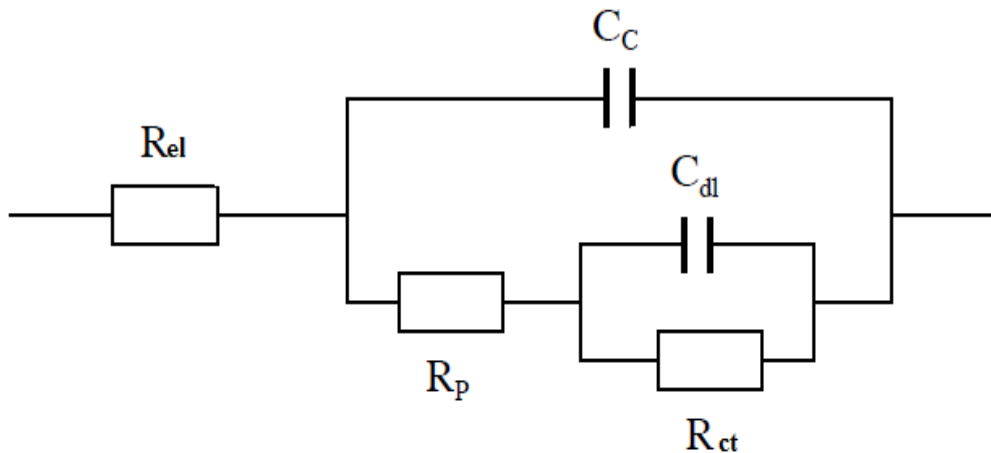
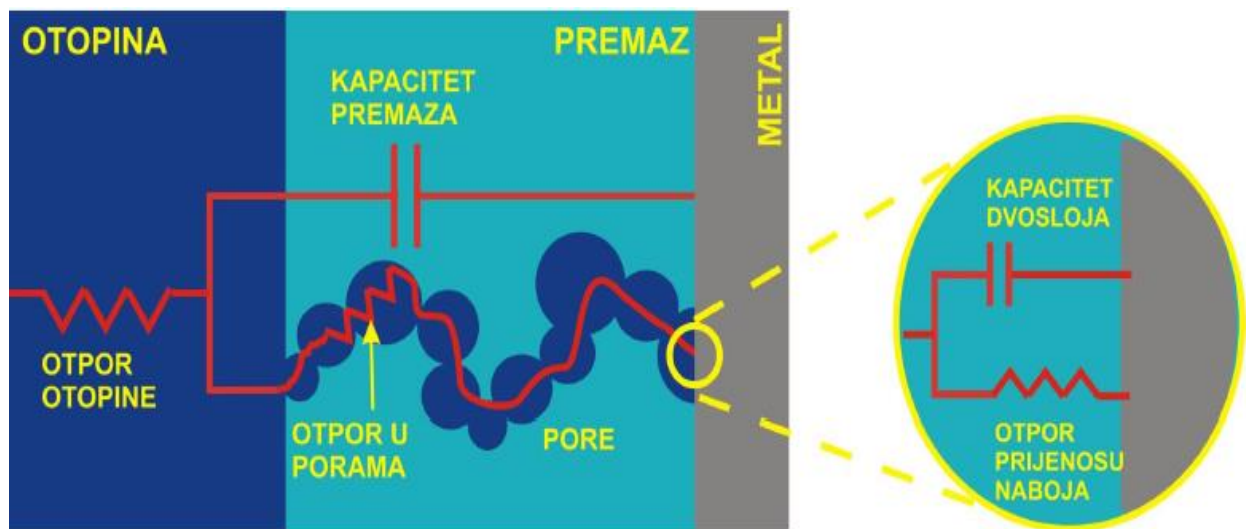
izraziti apsolutna vrijednost impedancije kao  $|Z| = R_{\Omega}$ . Fazni kut ( $\varphi$ ) iznosi  $0^\circ$ . U niskofrekventnom području ( $\omega \rightarrow 0$ ) očitava se otpor koji je jednak zbroju vrijednosti omskog i polarizacijskog otpora ( $R_{\Omega} + R_{ct}$ ) iz kojeg se lako može izračunati ( $R_{ct}$ ) ako se prethodno očita vrijednost ( $R_{\Omega}$ ) pa je  $|Z| = R_{\Omega} + R_{ct}$  i  $\varphi = 0^\circ$ . Krivulja ovisnosti  $\log|Z|$  o  $\log(\omega)$  u području srednjih vrijednosti frekvencija ima oblik pravca s nagibom -1, fazni kut iznosi  $-90^\circ$  što daje impedancijski odziv za kapacitet koji se može izraziti iz formule na slici 3.10. [13].



**Slika 3.10.** [8] Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav.

### 3.5. Ekvivalentni strujni krug i impedancijski spektri za ispitivanje premaza

Korištenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije pri ispitivanju zaštitnih svojstava premazanih metalnih površina istovremeno mjere se dvije pojave: (1) propadanje organskog premaza zbog njegove izloženosti elektrolitu i (2) stupnjeviti razvoj korozije metalne podloge ispod premaza [15]. Kako bi se EIS metodom tumačili fizikalni i kemijski procesi koji se zbivaju u elektrokemijskoj ćeliji potrebno je odabrati ekvivalentni strujni krug koji bi kombinacijom električnih elemenata vjerno prikazao promjene u premazu i na metalnoj površini. Randlesov električni krug opisuje jednostavnu elektrokemijsku ćeliju, međufaznu granicu metal/elektrolit, a čine ga polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja ( $R_p$ ) koji je paralelno povezan s kapacitetom dvosloja ( $C_{dl}$ ) na koji je serijski vezan nekompenzirani otpor elektrolita ( $R_{\Omega}$ ). Ekvivalentni strujni krug koji se najčešće koristi pri ispitivanju svojstava organskog premaza na metalnoj površini prikazan je na slici 3.11.



**Slika 3.11.** [10,14] Shematski prikaz strujnog kruga za organski premaz na metalnoj površini.

Prikazani strujni krug na slici 3.11. složeniji je od Randlesove ćelije jer se u ekvivalentni strujni krug uvode još kapacitet premaza ( $C_c$ ) i otpor pora ( $R_p$ ). Svaki pojedini element strujnog kruga opisuje “dio” ispitivanog uzorka premaza koji je u kontaktu s elektrolitom [12].

$R_{el}$  ili  $R_{\Omega}$  je omski ili nekompenzirani otpor elektrolita između ispitivanog uzorka premaza kao radne elektrode i referentne elektrode u odnosu na koju se određuje potencijal radne elektrode. Omski otpor se određuje iz izraza (12) :

$$R_{el} = \frac{d}{\gamma \cdot A} \quad (12)$$



Prema izrazu (12) omski otpor ovisi o udaljenosti između radne i referentne elektrode, provodnosti elektrolita i ispitivanoj površini premaza. Pri proučavanju organskih premaza, elektrolit je vrlo provodljiv pa je  $R_{el}$  vrlo nizak (1-50  $\Omega$ ) i može se zanemariti [1,7,10,14].

$C_c$  predstavlja kapacitet kondenzatora koji prikazuje premaz kao nevodljivi medij (dielektrik) čija je uloga razdvajanje dvije vodljive ploče (elektrolita i metala). Kapacitet kondenzatora definira se izrazom (13):

$$C_c = \frac{\varepsilon_0 * \varepsilon_r * A}{d} \quad (13)$$

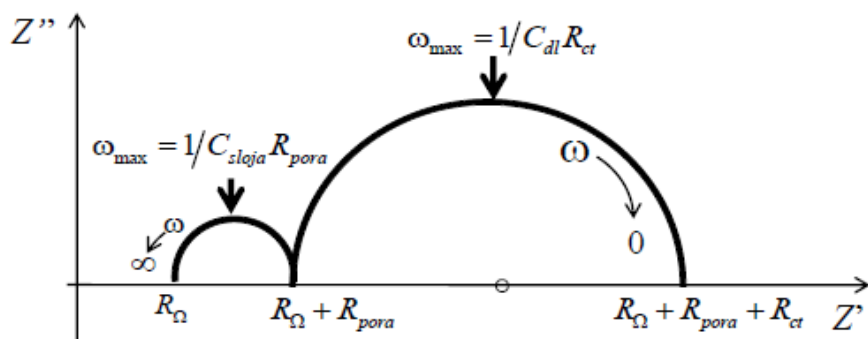
Iz izraza (13) vidi se da kapacitet kondenzatora ovisi o svojstvima dielektrika ( $\varepsilon_0$  je permitivnost vakuum,  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/cm<sup>2</sup> i  $\varepsilon$  je dielektrična konstanta premaza), ispitivanoj površini premaza te debljini samog premaza. Većina premaza se nanosi na metalnu površinu u više slojeva što povećava debljinu ispitivanog premaza pa je vrijednost kapaciteta vrlo niska jer se mijenja obrnuto proporcionalno s debljinom premaza. Vrijednost kapaciteta premaza upućuje na prodiranje vode u premaz i mijenja se kako premaz bubri ili upija vodu s vremenom što nam daje mogućnost praćenja vodopropusnosti premaza [1,7,10,14].

$R_p$  se definira kao otpor pora, mijenja se tijekom vremena izloženosti premaza korozivnom mediju sukladno prodiranju elektrolita u mikropore premaza. Odmah po izlaganju premaza korozivnom mediju, pore pokazuju najveći otpor (obično reda veličine  $10^{10}$   $\Omega$  cm<sup>2</sup>) koji se s vremenom smanjuje. Međutim, nije neobično da se  $R_p$  poveća nakon dugotrajne izloženosti premaza elektrolitu jer povećanje otpora pora obično ukazuje na korozijske produkte (npr. hrđa) koji nastaju na metalnoj podlozi i zatvaraju mikropore premaza [1,7,10,14].

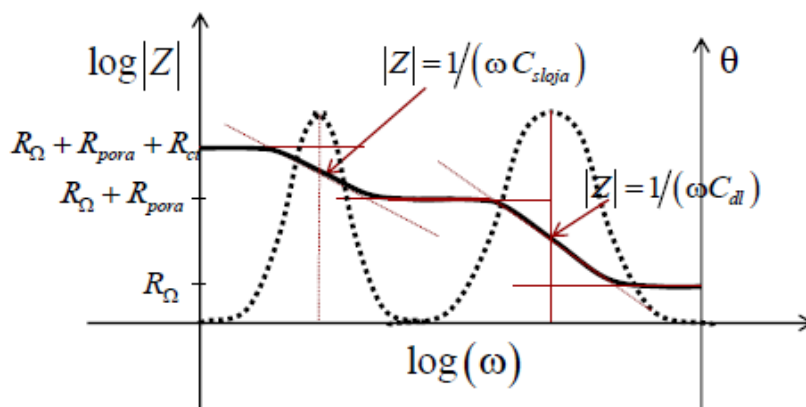
$R_{ct}$  predstavlja polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na granici faza metal/elektrolit. Vrijednost polarizacijskog otpora ukazuje na stupanj korozije metalne površine ispod premaza. Na metalnoj podlozi na koju nije nanesen premaz, stupanj korozije se može utvrditi izravno iz vrijednosti  $R_{ct}$  jer je vrijednost obrnuto proporcionalan stupnju korozije. Uobičajena vrijednost polarizacijskog otpora na čistoj površini metala iznosi 5000  $\Omega$ cm<sup>2</sup> te se mora normalizirati na stvarnu površinu, jer ovisi o površini elektrode [1,7,10,14].

$C_{dl}$  predstavlja kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Uranjanjem elektrode u otopinu elektrolita na granici faza metal/elektrolit dolazi do razdvajanja naboja zbog kontakta dva vodljiva medija, što predstavlja elektrokemijski dvosloj. Vrijednost  $C_{dl}$ -a je obično u rasponu 10-40  $\mu\text{F cm}^{-2}$  i veća je od vrijednosti kapaciteta premaza ( $1\text{nF cm}^{-2}$ ). Premaz koji jako prijanja na metalnu podlogu predstavlja zaštitnu barijeru između obložene metalne podloge i korozivnog medija pa vrijednosti kapaciteta elektrokemijskog dvosloja obično upućuju na raslojavanje premaza. Vrijednost  $C_{dl}$ -a se mora normalizirati na stvarnu površinu, jer ovisi o površini elektrode [1,7,10,14].

Na slikama 3.12 i 3.13 prikazani su odzivni impedancijski spektri, Nyquistov i Bodeov graf za predloženi model strujnog kruga prikazan na slici 3.11.



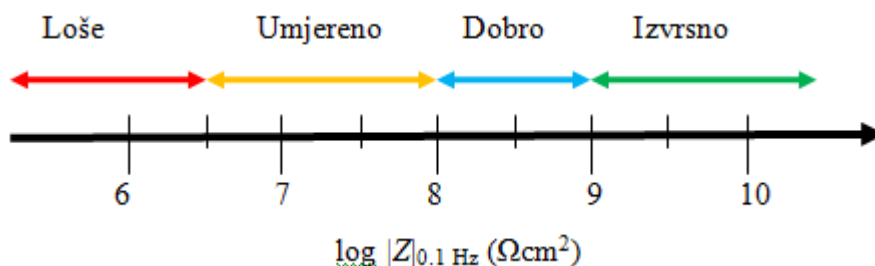
**Slika 3.12.** [8] Nyquistov prikaz za organski premaz na metalnoj površini.



**Slika 3.13.** [8] Bodeov prikaz za organski premaz na metalnoj površini.

Dvije kapacitivne petlje u Nyquistovom impedancijskom spektru ukazuju na prodiranje elektrolita u premaz i razvoj korozije metalne podloge ispod premaza. Bodeov spektar pokazuje da je otpor pora, ( $R_p$ ) veći od otpora elektrolita, ( $R_{el}$ ) koji se pri proučavanju premaza može zanemariti jer je on značajka elektrokemijske ćelije, a ne značajka premaza.

Kvaliteta zaštitnih premaza se procjenjuje očitavanjem logaritamske vrijednosti modula impedancije,  $\log |Z|$  pri frekvenciji 0.1 Hz. Tako određena vrijednost otpora predstavlja ocjenu djelotvornosti ispitivanog premaza koja se očituje na skali prikazanoj na slici 3.14. Vrijednosti otpora ispod 6.5 upućuju na loša zaštitna svojstva premaza, a vrijednosti između 6.5 i 8 da premaz pruža umjerenu zaštitu. Premaz ima dobra zaštitna svojstva ako su vrijednosti otpora između 8 i 9, a najbolju zaštitu pruža premaz s očitanim vrijednostima većima od 9.



**Slika 3.14.** [11] Skala za ocjenu djelotvornosti zaštitnih premaza.

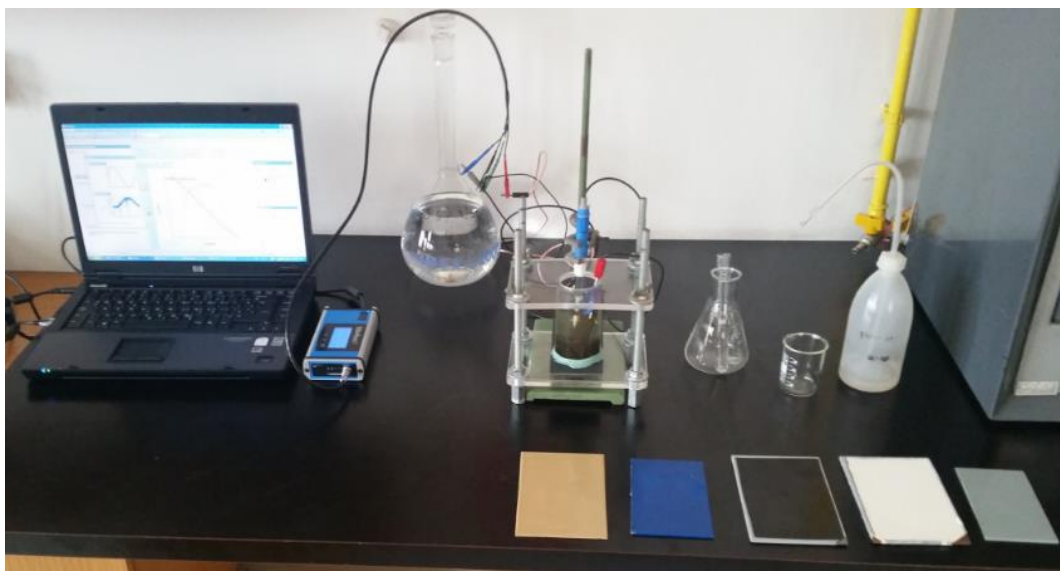
#### 4. EKSPERIMENTALNI DIO

Svrha eksperimentalnog rada je bila ispitati svojstva otpornosti i ocijeniti kvalitetu djelotvornosti šest različitih vrsta organskih premaza nanesenih na čelične pločice uronjene u elektrolit (3,5% ot.NaCl) koristeći veliku ćeliju (troelektrodni sustav) i malu ćeliju (dvoelektrodni sustav), metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Mjerenja su provedena pri korozijskom potencijalu otvorenog kruga čelične podloge jednakom -0,576 V uz nametnuti sinusoidalni pobudni signal potencijala s amplitudama 25, 50, 75 i 100 mV, između radne i referentne elektrode. Prati se mali strujni odziv, odnosno struja u rasponu od  $\mu\text{A}$  do pA između radne i protuelektrode koja se javlja kao rezultat velikog otpora unutar premaza. Mjereni raspon frekvencija u kojem su snimani impedancijski spektri je od  $10^{-4}$  do  $10^{-2}$  Hz s ukupno 50

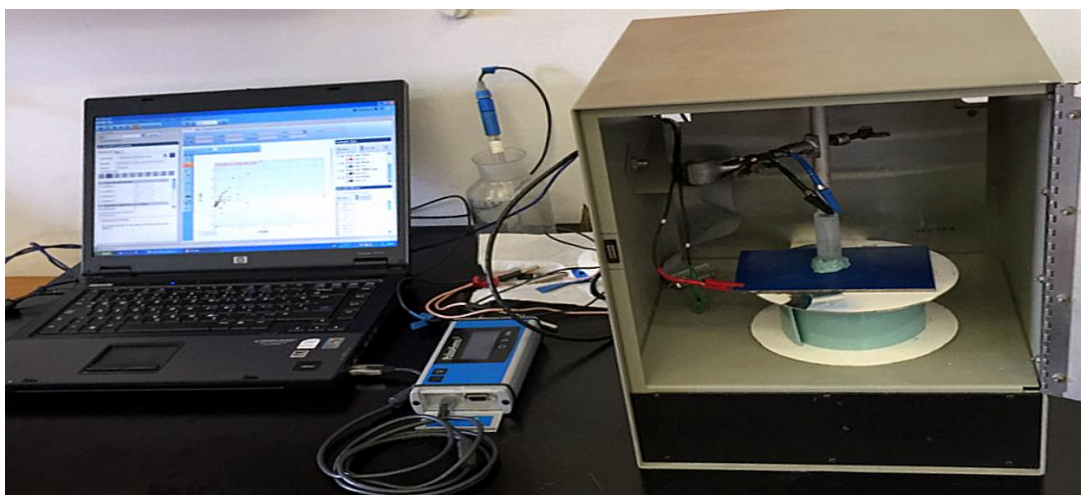
mjerenih točaka. Matematičko modeliranje eksperimentalnih rezultata odrađeno je u programu ZView. Debljine ispitivanih uzoraka premaza izmjerene su uređajem Positector 600.

#### 4.1. Aparatura

EIS mjerenja su provedena i praćena na aparaturi koja je sastavljena od računala koje je povezano s uređajem potencijostat/galvanostat, PalmSens<sup>3</sup> na koji je preko odgovarajućih kablova za pojedinačne elektrode spojen elektrokemijski članak ispitivan u maloj i u velikoj ćeliji. Elektrokemijski članak u maloj ćeliji je smješten u Faradayev kavez koji sprječava utjecaj vanjskih smetnji i šumova na kablovima i elektrodama. Sklop aparature za elektrokemijska mjerenja u velikoj i maloj ćeliju je prikazana na slikama 4.1 i 4.2.



**Slika 4.1** Aparatura za elektrokemijska mjerenja u velikoj ćeliji



**Slika 4.2.** Aparatura za elektrokemijska mjerenja u maloj ćeliji

#### **4.2. Velika elektrokemijska ćelija**

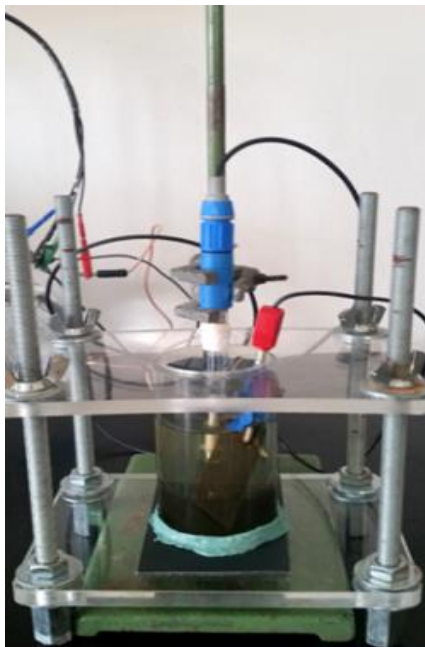
Velika elektrokemijska ćelija u kojoj su provedena impedancijska mjerenja je troelektrodni sustav sastavljen od: radne, referentne i protuelektrode. Staklena ćelija ovalnog oblika pričvršćena je stalkom okomito na ispitivani uzorak premaza i na dnu dodatno zabrtvljena *Stopaq* trakom koja sprječava istjecanje elektrolita iz ćelije. Ispitivana radna elektroda je premazani uzorak na čeličnoj pločici kružne dimenzije površine od  $22,05 \text{ cm}^2$  koja predstavlja međufaznu granicu s elektrolitom (3,5% ot. NaCl).

Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) s potencijalom  $+0,242 \text{ V}$  u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu dok je metal/metalni oksid mrežica u obliku spirale poslužila kao protuelektroda za zatvaranje strujnog kruga. Na slici 4.3 a) je prikazana velika elektrokemijska ćelija.

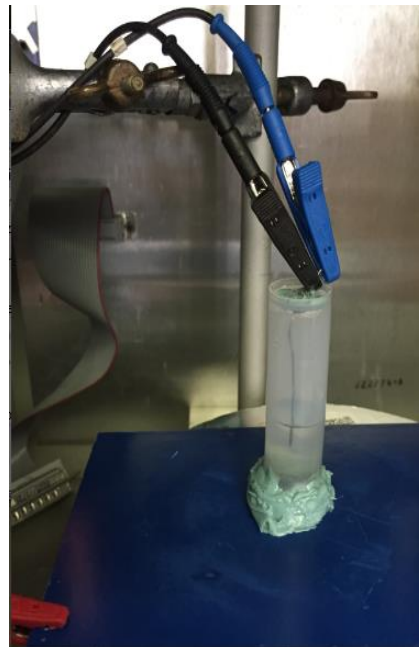
#### **4.3. Mala elektrokemijska ćelija**

Mala elektrokemijska ćelija u kojoj su provedena elektrokemijska impedancijska mjerenja je dvoelektrodni sustav sastavljen od radne elektrode i referentne/protuelektrode u jednom. Mala plastična tuba kružnog oblika pričvršćena je *Stopaq* trakom okomito na premaz nanesen na čeličnu pločicu nakon čega je s gornje strane male ćelije plastičnom špricom s iglom unesen elektrolit (3,5% otopina NaCl). Kao radna elektroda, ispitivana je površina premaza koja je izložena korozivnom mediju ploštine  $1,76 \text{ cm}^2$ . Ag/AgCl žica korištena je kao referentna/protuelektroda. Na slici 4.3 b) prikazana je mala elektrokemijska ćelija.

a)



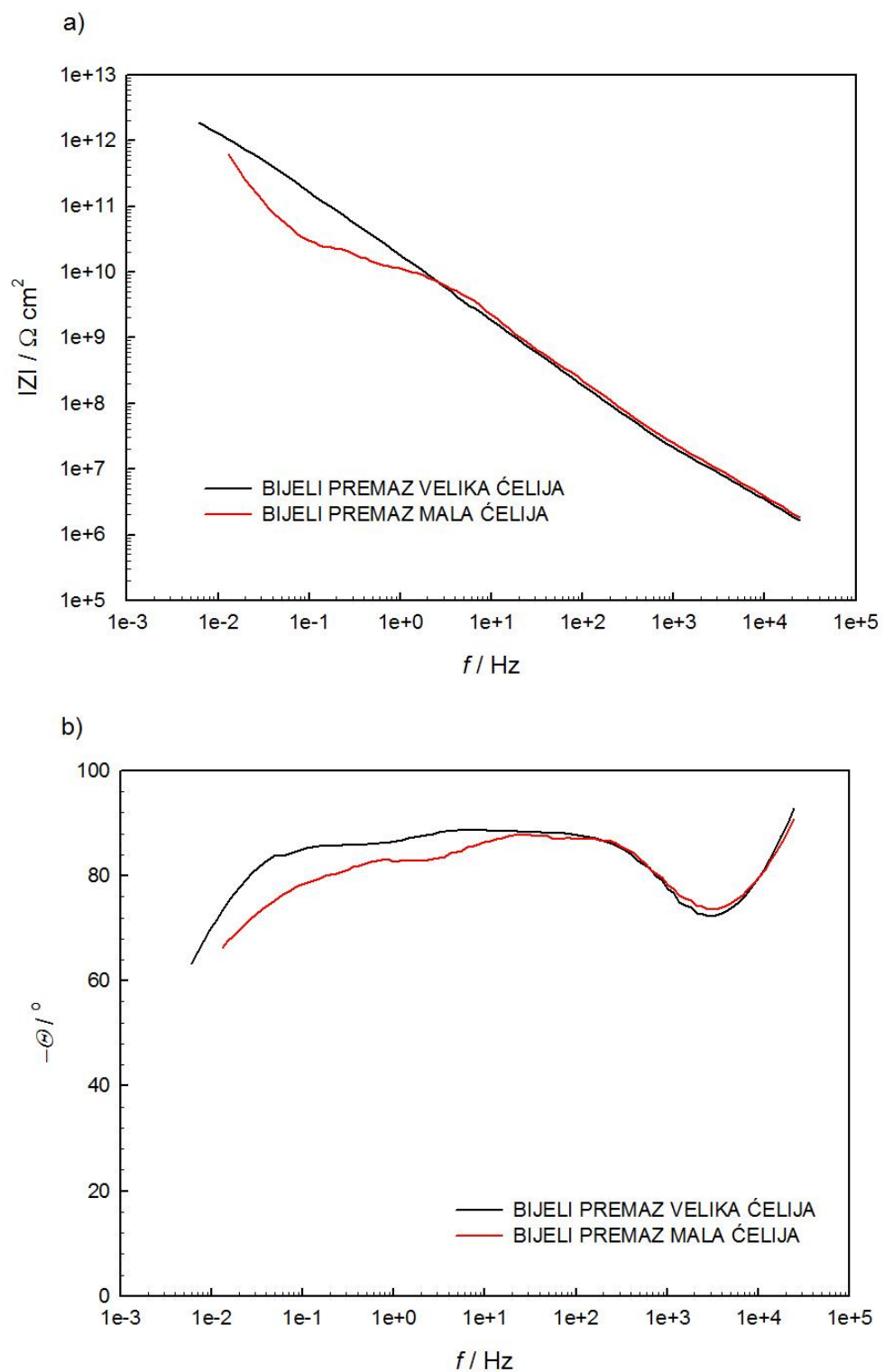
b)



**Slika 4.3.** Velika elektrokemijska ćelija (lijevo) i mala elektrokemijska ćelija (desno)

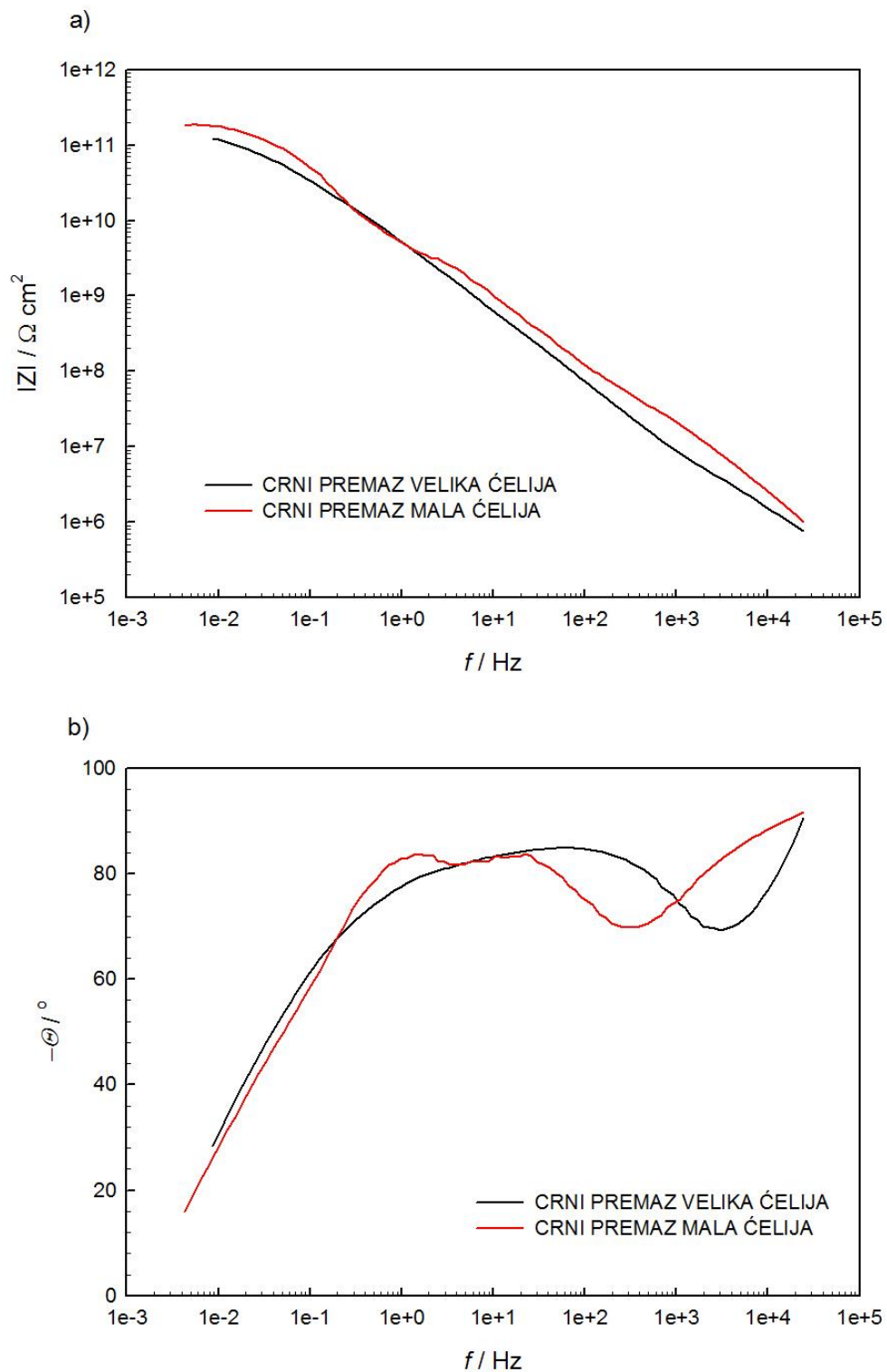
## 5. REZULTATI I RASPRAVA

Kao rezultati ispitivanja svojstava otpornosti i kapaciteta šest različitih vrsta zaštitnih organskih premaza nanesenih na čelične pločice i uronjenih u 3.5% ot. NaCl-a, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiveni su impedancijski spektri. Na slikama 5.1 do 5.6 prikazani su Bodeovi odzivni spektri dobiveni impedancijskim mjerenjem u velikoj i maloj ćeliji koji prikazuju ovisnost a) apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$  i b) faznog kuta,  $\theta$  o frekvenciji,  $f$ .



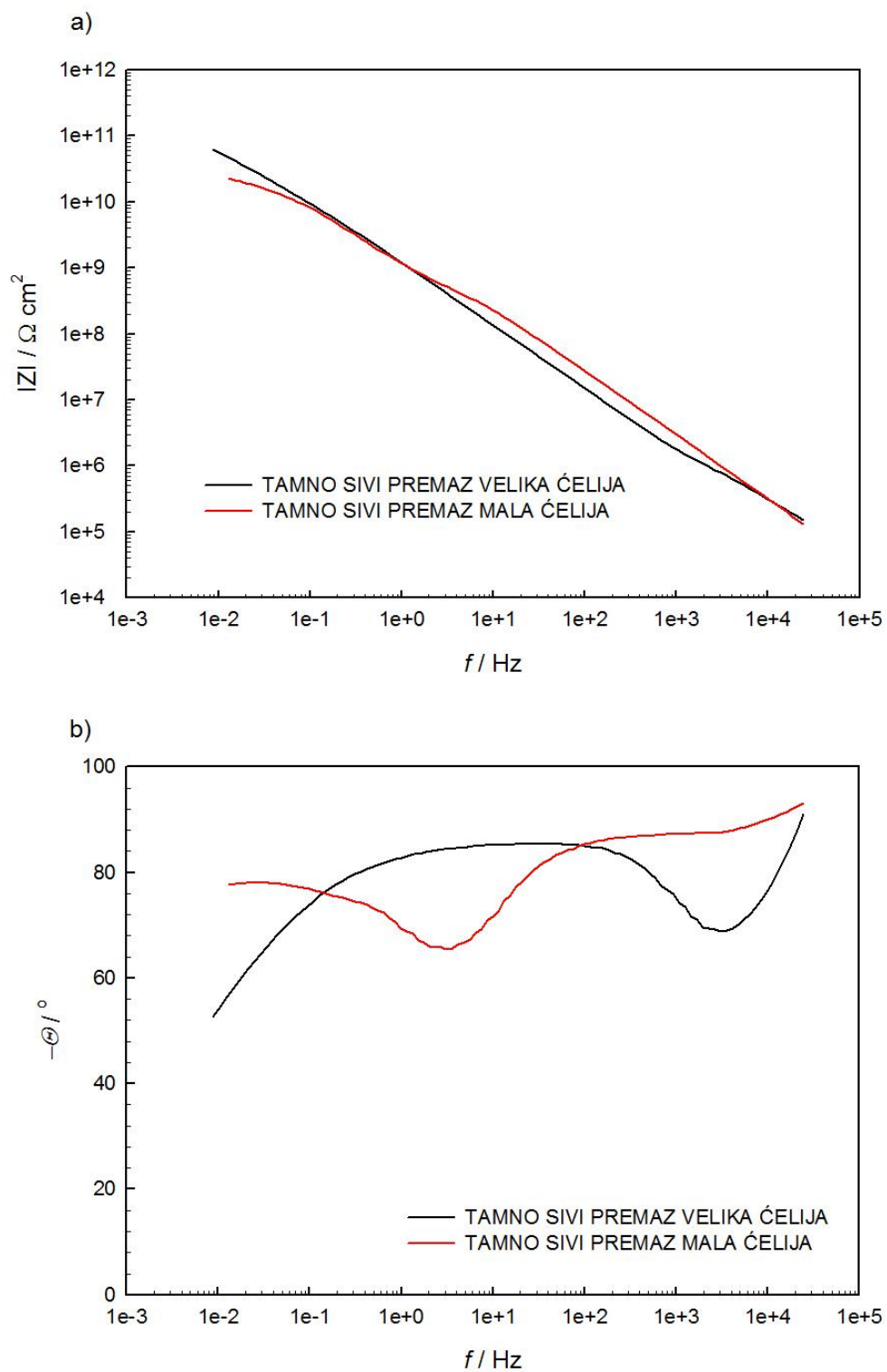
**Slika 5.1.** Bodeovi spektri bijelog premaza dobiveni mjerenjem u velikoj i maloj čeliji



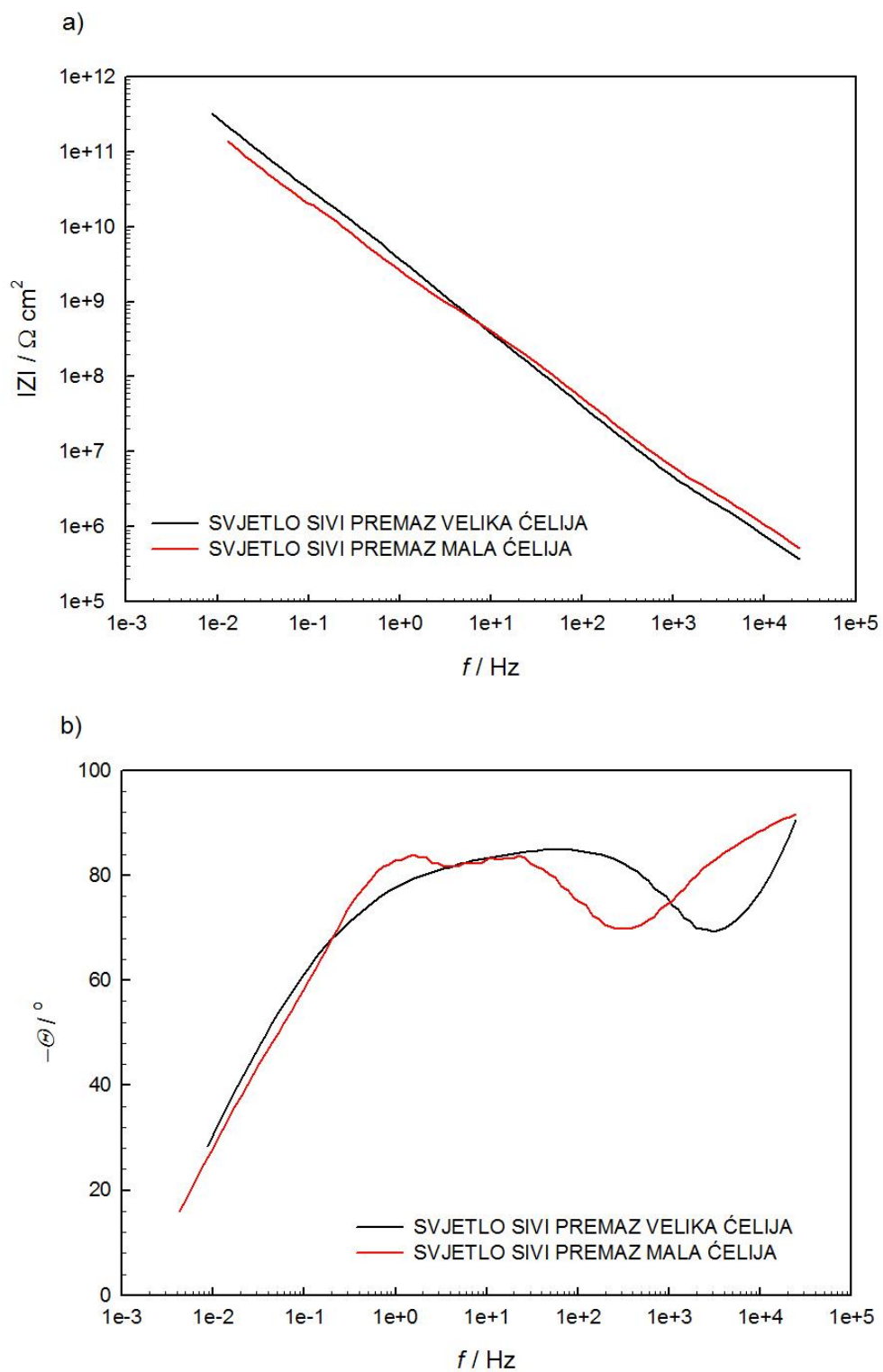


**Slika 5.2.** Bodeovi spektri crnog premaza dobiveni mjerenjem u velikoj i maloj čeliji

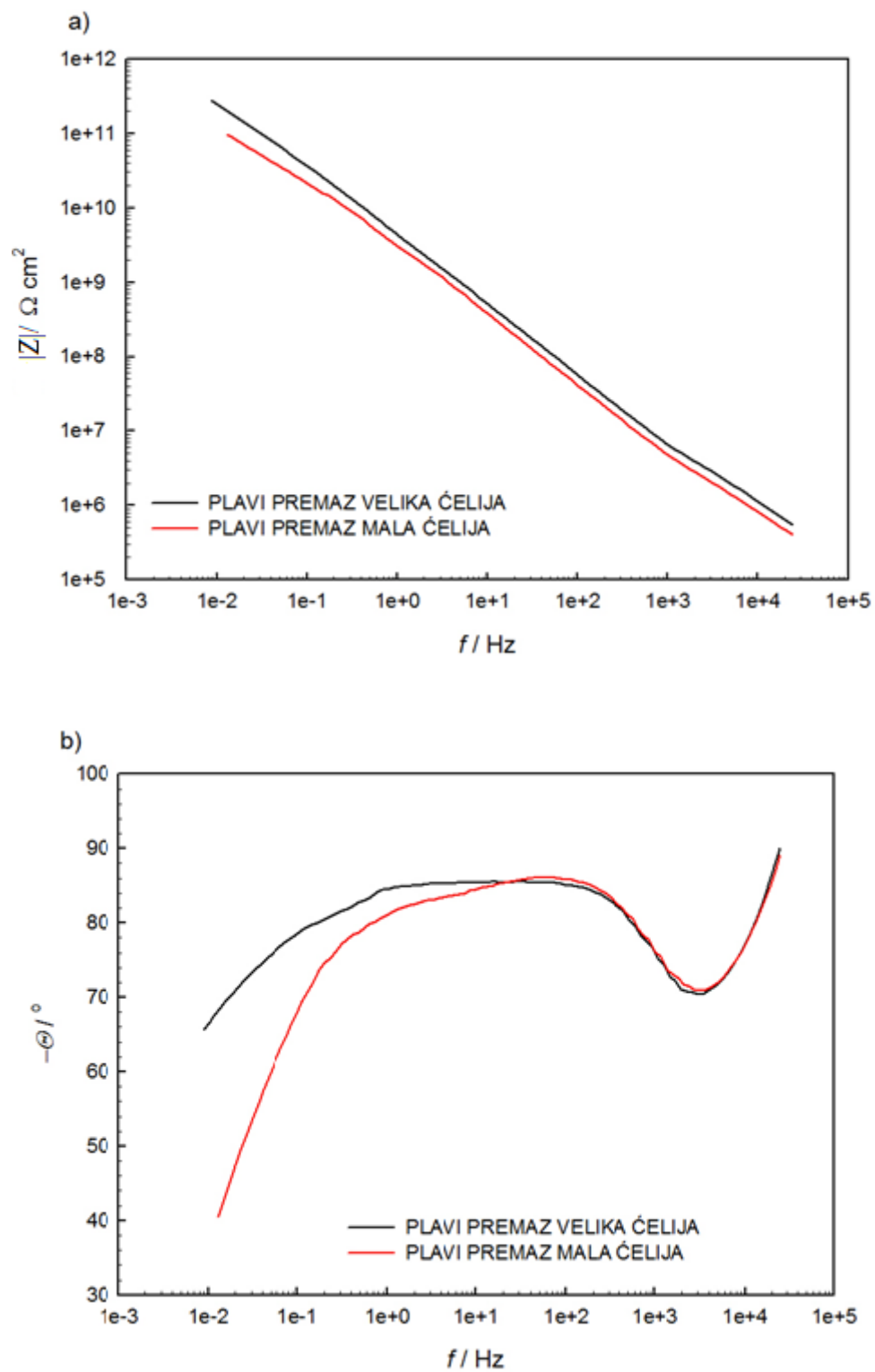




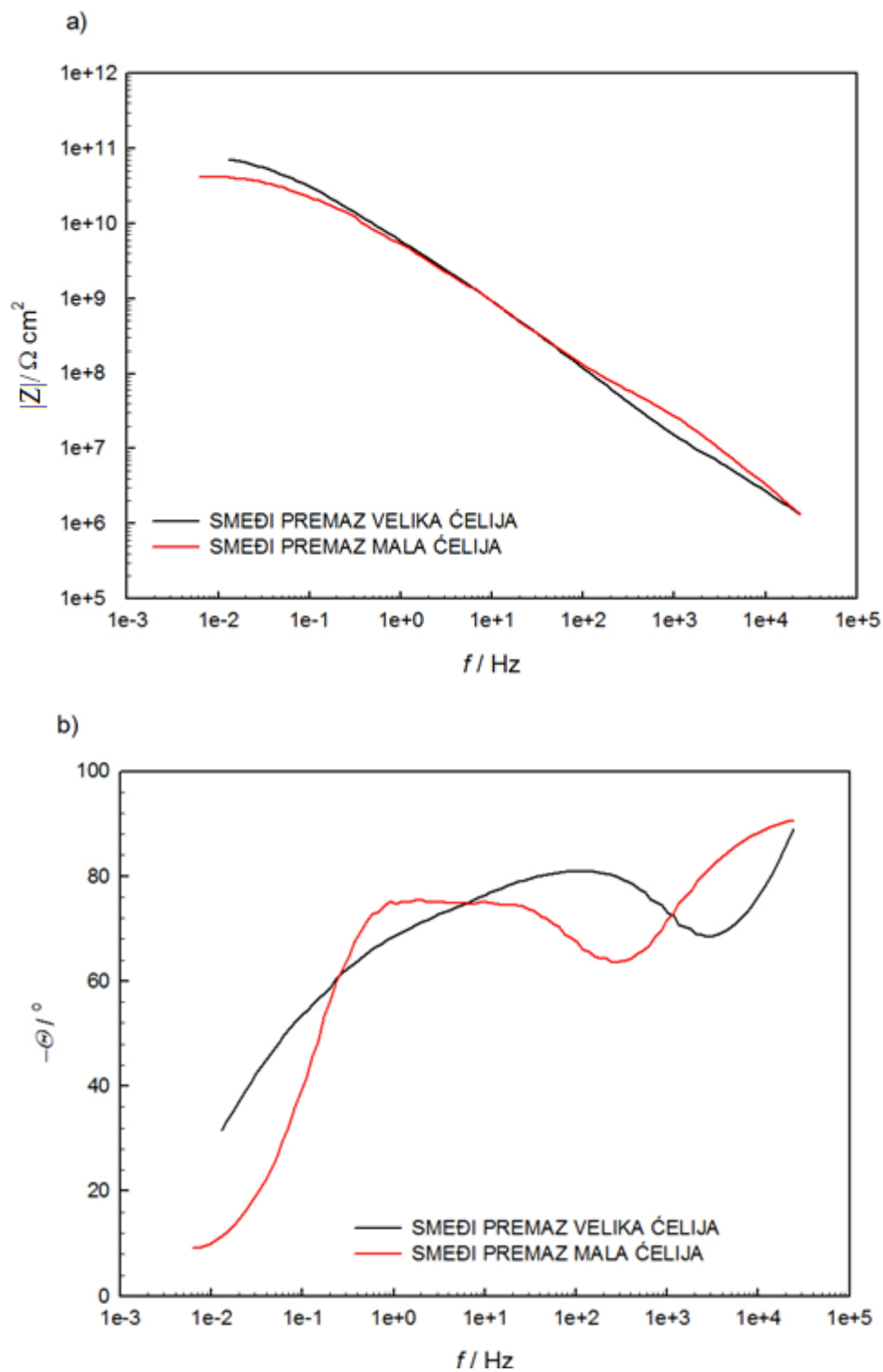
**Slika 5.3.** Bodeovi spektri tamno sivog premaza dobiveni mjerenjem u velikoj i maloj ćeliji



**Slika 5.4.** Bodeovi spektri svjetlo sivog premaza dobiveni mjerenjem u velikoj i maloj ćeliji



**Slika 5.5.** Bodeovi spektri plavog premaza dobiveni mjerenjem u velikoj i maloj čeliji



**Slika 5.6.** Bodeovi spektri smeđeg premaza dobiveni mjerenjem u velikoj i maloj čeliji

Iz grafa apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$ , o logaritmu frekvencije  $f$ , izravno se sa grafa očitava otpor premaza pri frekvenciji 0.1 Hz jer je ustanovljeno da je vrijednost otpora pri toj frekvenciji dobar pokazatelj njegove zaštitne djelotvornosti.

Iz ovisnosti faznog kuta  $\theta$ , o logaritmu frekvencije  $f$ , izravno se sa grafa očitava kapacitet premaza pri 100 Hz jer je kapacitivno ponašanje u području srednjih frekvencija od 100 do 1000 Hz najviše izraženo, a opaža se kao linearni odnos  $|Z|$  i logaritma  $f$ .

**Tablica 5.1.** Srednje izmjerene vrijednosti debljine sloja premaza, srednje vrijednosti otpora i kapaciteta premaza očitanih s impedancijskih spektara i izračunate dielektrične konstante. Srednje kvadratno odstupanje prikazano je u zagradi.

Uzorak	Debljina sloja premaza / $\mu\text{m}$	Velika ćelija			Mala ćelija		
		Otpor premaza @0,1 Hz / $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$	Kapacitet premaza @100 Hz / $\text{pF cm}^2$	Dielektrična konstanta @100 Hz	Otpor premaza @0,1 Hz / $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$	Kapacitet premaza @100 Hz / $\text{pF cm}^2$	Dielektrična konstanta @100 Hz
<b>BIJELI</b>	723,3 (30,9)	152,18 (4,71)	8,32 (0,02)	6,80 (0,02)	58,90 (15,06)	7,13 (0,08)	5,82 (0,06)
<b>CRNI</b>	418,4 (10,8)	39,69 (7,83)	21,66 (0,07)	10,23 (0,03)	30,99 (11,47)	18,06 (3,26)	8,53 (1,54)
<b>TAMNO SIVI</b>	88,4 (2,8)	8,65 (0,13)	105,16 (0,57)	10,50 (0,06)	6,14 (1,75)	58,22 (3,98)	5,81 (0,40)
<b>SVJETLO SIVI</b>	250,4 (5,4)	29,51 (0,53)	38,57 (0,46)	10,91 (0,13)	32,20 (17,49)	29,90 (0,68)	8,46 (0,19)
<b>SMEĐI</b>	625,2 (35,8)	30,30 (7,18)	14,04 (0,64)	9,91 (0,45)	24,53 (3,22)	12,67 (0,45)	8,94 (0,32)
<b>PLAVI</b>	307,2 (7,7)	33,67 (1,95)	28,15 (0,81)	9,77 (0,28)	19,89 (4,49)	37,94 (1,24)	13,16 (0,43)

Kao najdeblji premaz, srednje izmjerene debljine od 723.3  $\mu\text{m}$ , pokazao se bijeli epoksidni premaz pojačan staklenim ljuskicama koji se sastoji od dva sloja nanosena na čeličnu pločicu, a kao najtanji, srednje izmjerene debljine od 88.4  $\mu\text{m}$ , pokazao se tamno sivi premaz nepoznatog polimernog sastava.

Također, za najdeblji bijeli premaz očitane su iz impedancijskih spektara pri 0.1 Hz najveće numeričke vrijednosti otpora od 152.18  $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$  za veliku ćeliju i 58.90  $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$  za malu

ćeliju kao odlično mjerilo kvalitete zaštite koju premaz pruža. Sukladno tome, najtanji tamno sivi premaz ima najmanje očitane numeričke vrijednosti otpora od  $8.65 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$  za veliku ćeliju i vrijednosti otpora od  $6.14 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$  za malu ćeliju koje također upućuje na visokootporni premaz, ali najslabijih zaštitnih svojstava u usporedbi s drugim ispitivanim premazima.

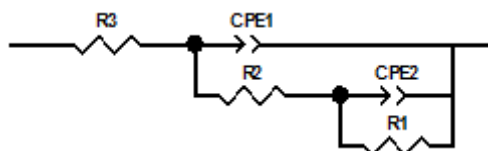
Najveće vrijednosti kapaciteta premaza koje iznose  $105.16 \text{ pFcm}^{-2}$  za veliku ćeliju i  $58.22 \text{ pFcm}^{-2}$  za malu ćeliju očitane su iz Bodeovog spektra pri 100 Hz za najtanji tamno sivi premaz, a najmanje najdebljeg bijelog premaza vrijednosti  $8.32 \text{ pFcm}^{-2}$  za veliku ćeliju i  $7.13 \text{ pFcm}^{-2}$  za malu ćeliju.

Dielektrične konstante premaza navedene u tablici 5.1. izračunate su iz izraza (13) za sve ispitivane uzorke. Vrijednost dielektrične konstante suhog sloja polimernog premaza obično iznosi između 3 i 8, a vode između 80.2 i 82.2 [16]. Dakle, vrijednost dielektrične konstante premaznog sredstva iznad 8 može ukazivati na prodiranje elektrolita u premaz. Dielektrična svojstva uzorka premaza ovise o njegovoj strukturi, ali i o debljini nanesenog sloja na metalnu podlogu koja se želi zaštititi.

Najmanje izračunate vrijednosti dielektrične konstante dobivene su za najdeblji i najotporniji bijeli premaz te iznose 6.80 za veliku ćeliju i 5.82 za malu ćeliju koje ističu izolacijsko svojstvo ovakve vrste zaštitnog organskog premaza.

**Tablica 5.2.** Srednje vrijednosti otpora i kapaciteta premaza dobivene modeliranjem impedancijskih spektara sa srednjim kvadratnim odstupanjem prikazanim u zagradi

Uzorak	CPE1 / pS s <sup>-n</sup>	n1	C1 / pF cm <sup>-2</sup>	R2 / GΩ cm <sup>2</sup>	CPE2 / pS s <sup>-n</sup>	n2	C2 / pFcm <sup>-2</sup>	R1 / GΩ cm <sup>2</sup>	Ukupni otpor / GΩ cm <sup>2</sup>
<b>BIJELI</b>	9,54 (0,09)	0,980 (0,002)	10,41 (0,18)	3974,98 (1410,12)	-	-	-	-	3974,98 (1410,12)
<b>CRNI</b>	31,23 (0,99)	0,946 (0,004)	30,94 (1,32)	27,44 (19,00)	25,53 (7,50)	0,780 (0,183)	34,11 (0,017)	109,49 (33,98)	136,93 (33,98)
<b>TAMNO SIVI</b>	144,26 (0,50)	0,948 (0,001)	154,93 (2,31)	25,79 (5,93)	87,55 (27,08)	0,761 (0,180)	170,77 (82,57)	55,94 (27,84)	81,73 (27,84)
<b>SVJETLO SIVI</b>	46,13 (0,35)	0,971 (0,001)	49,48 (0,41)	228,91 (62,05)	9,72 (3,48)	0,929 (0,119)	11,07 (1,77)	979,44 (221,12)	1208,35 (221,12)
<b>SMEDI</b>	23,64 (1,72)	0,916 (0,011)	19,63 (1,55)	5,58 (1,71)	24,74 (3,89)	0,635 (0,043)	23,64 (1,72)	98,94 (15,05)	104,52 (15,05)
<b>PLAVI</b>	38,01 (2,14)	0,951 (0,004)	40,04 (2,68)	75,13 (23,97)	7,62 (2,83)	0,691 (0,068)	17,83 (8,52)	884,34 (637,96)	959,47 (637,96)



**Slika 5.7.** Ekvivalentni strujni krug za modeliranje impedancije.

Numeričke vrijednosti elemenata strujnog kruga koje opisuju električna svojstva na granici faza metal/elektrolit ispitivane elektrokemijske ćelije dobivene su matematičkim modeliranjem, tj. usklađivanjem izmjerenih eksperimentalnih podataka za veliku ćeliju s izabranim modelom strujnog kruga prikazanim na slici 5.7., dok se impedancijski rezultati za malu ćeliju nisu mogli uskladiti zbog rasipavanja mjernih točaka.

Tablica 5.2. sadrži statističke obrađene podatke dobivene modeliranjem impedancije iz koje se vidi da najdeblji i najotporniji bijeli premaz ima jednu, a ostali ispitivani premazi po dvije vremenske konstante, što se očituje u ekvivalentnom strujnom krugu kao izostanak komponenti kapaciteta električnog dvosloja  $C_{dl}$  (C2), polarizacijskog otpora  $R_{ct}$  (R1) u slučaju bijele pločice.

Također, za bijeli premaz je dobivena očekivano najmanja vrijednost kapaciteta premaza  $C_c$  (C1) u iznosu od  $10.41 \text{ pF cm}^{-2}$ , a za tamno sivi premaz najveća vrijednost od  $154.93 \text{ pF cm}^{-2}$ , koji je ujedno najtanji i najmanje otporan premaz.

Iz tablice 5.2. vidljivo je da su sve srednje vrijednosti polarizacijskih otpora ili otpora prijenosu naboja na granici faza metal/elektrolit  $R_{ct}$  (R1), svakog ispitivanog uzorka premaza višestruko veće od vrijednosti otpora pora  $R_p$  (R2), a uzrok tome je da premazi nisu porozni prema elektrolitu, odnosno da tijekom mjerenja u korozivnim uvjetima nije došlo do vidljivih oštećenja premaza, pa tako ni pojave korozije metalne podloge ispod premaza. Strujni elementi R1 i R2 u ekvivalentnom električnom krugu prikazanom na slici 5.7. spojeni su serijski.

Otpor elektrolita  $R_{el}$  (R3) koji je prikazan kao serijski spojen električki element u shematskom strujnom krugu na slici 5.7. je iznimno male vrijednosti ( $10\text{-}50 \text{ }\Omega$ ) u odnosu na otpor premaza jer je ispitivani elektrolit (3.5% ot. NaCl) vrlo provodljiv, pa je  $R_{el}$  zanemariv. Vrijednost otpora elektrolita je mjerljiva karakteristika elektrokemijske ćelije, ali neznatna karakteristika otpora pri proučavanju premaznog sustava.

Sumu polarizacijskog otpora  $R_{ct}$  (R1) i otpora pora  $R_p$  (R2) svakog ispitivanog uzorka premaza predstavlja vrijednost ukupnog otpora koja je dana u posljednjem stupcu u tablici 5.2. Najveća vrijednost ukupnog otpora u iznosu od  $3975.98 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$  dobivena je za bijeli premaz, a najmanja vrijednost dobivena je za tamno sivi premaz u iznosu od  $81.73 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ . Podaci o ukupnom otporu dobiveni matematičkim modeliranjem impedancijskih mjerenja i oni očitani sa impedancijskih spektara pri vrijednosti frekvencije  $0.1 \text{ Hz}$  nisu korelirani, ali ukazuju na to koji je premaz bolji, a koji najgori. Korelacija ovih vrijednosti nije niti očekivana, jer značajan utjecaj na otpor određen iz impedancijskih mjerenja ima i fazni kut pri niskim frekvencijama.



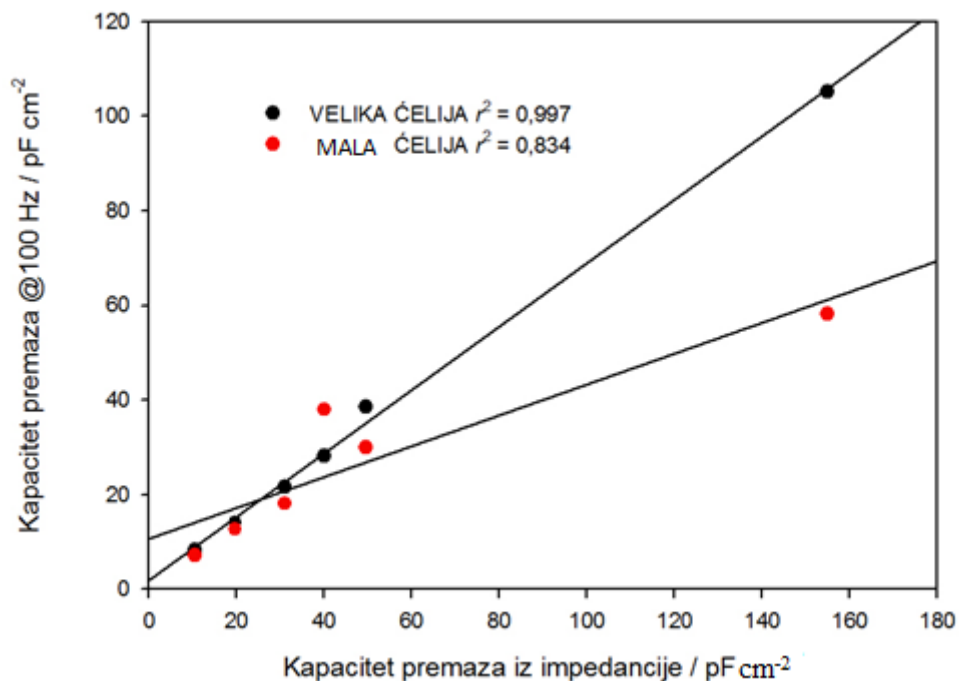
**Tablica 5.3.** Fazni kutovi očitani iz impedancije snimljene u velikoj ćeliji pri 0.1 i 0.01 Hz

Sustav	Fazni kut@0,1 Hz / °	Fazni kut@0,01 Hz / °
<b>BIJELI</b>	85,67	72,08
<b>CRNI</b>	62,21	29,09
<b>TAMNO SIVI</b>	68,87	34,84
<b>SVJETLO SIVI</b>	83,91	72,44
<b>SMEĐI</b>	54,71	26,61
<b>PLAVI</b>	80,05	66,80

Iz tablice 5.3. se primjećuje da premazi kojima fazni kut slabije pada između 0.1 Hz i 0.01 Hz imaju višu vrijednost modeliranog ukupnog otpora vidljivog iz tablice 5.2, a to su bijeli, svjetlo sivi i plavi premaz. Ti premazi ponašaju se pretežito kapacitivno pri niskim frekvencijama jer je za potpuno kapacitivno ponašanje kut jednak - 90°. Idealni premaz trebao bi se ponašati kao čisti kapacitet.

Premazima kojima je fazni kut niži i pada značajnije između 0.1 Hz i 0.01 Hz, imaju sve izrazitiju otpornu komponentu kako frekvencija pada. Stoga crni, tamno sivi i smeđi premaz imaju niže vrijednosti modeliranog ukupnog otpora. Oni bolje propuštaju struju pri nižim frekvencijama jer pokazuju sve izrazitije otporno ponašanje. Pad faznog kuta povezan je sa zakretanjem pravca apsolutne vrijednosti impedancije prema osi y pri niskim frekvencijama.

Dakle, očitavanjem otpora pri 0.1 Hz ne vidi se pad faznog kuta u niskofrekventnom području Bodeovog impedancijskog spektra pa se time mogu tumačiti odstupanja vrijednosti otpora dobivenih očitavanjem pri 0.1 Hz i onih dobivenih modeliranjem impedancije. Ovim se razlogom mogu opravdati i značajno veći iznosi otpora dobiveni modeliranjem impedancije kao i različiti raspored otpora premaza po veličini te rezultirajući nedostatak korelacije.



**Slika 5.8.** Korelacija kapaciteta premaza dobivenih modeliranjem impedancijskih mjerenja iz velike ćelije i izravnim očitanjem iz impedancijskih spektara velike i male ćelije

Na slici 5.8. prikazani su korelirani rezultati kapaciteta ispitivanih premaza dobiveni modeliranjem impedancijskih mjerenja s onima izravno očitanim iz impedancijskih spektara pri 100 Hz velike i male ćelije. Kapaciteti premaza dobiveni izravnim očitavanjem i modeliranjem su u odličnoj korelaciji za veliku ćeliju, a nešto lošiji za malu. Koeficijent korelacije  $r^2$  za rezultate mjerenja velike ćelije blizak je vrijednosti 1, pa je manje rasipavanje mjernih točaka oko pravca što je pokazatelj dobre usklađenosti podataka.

## 6. ZAKLJUČAK

Ispitivanja na šest različitih vrsta organskih premaza nanesenih na čelične metalne pločice uronjene u 3.5% ot. NaCl-a sa svhom ocjene djelotvornosti njihove zaštite, provedena su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u velikoj i maloj ćeliji. Mala ćelija pogodnija je za *in situ* mjerenja od velike, a dobiveni rezultati pokazuju prednosti i nedostatke njezine izvedbe. Naprednom i nedestruktivnom impedancijskom tehnikom dobiveni su bolji rezultati mjerenja u velikoj ćeliji kao troelektrodnom sustavu naspram rezultata mjerenja u dvoelektrodnom sustavu male ćelije koja je pokazala veće rasipavanje mjernih podataka u niskofrekventnom području. Obzirom da se otpor premaza, kao mjerilo učinkovitosti koju premaz pruža, očitava pri frekvenciji 0.1 Hz, veće rasipavanje podataka u konačnici daje manje vjerodostojnu mogućnost procjene kvalitete premaza.

Za matematičko modeliranje eksperimentalnih podataka velike ćelije poslužio je ekvivalentni električni strujni krug s odgovarajućom kombinacijom elektroničkih elementata koji je omogućio fizikalnu percepciju ponašanja premaznog sredstva na granici faza metal/elektrolit. Prednost ovog pristupa obradi podataka je dobivanje više informacija o numeričkim vrijednostima otpora i kapaciteta pripadajućih komponenti koje karakteriziraju promatrani elektrokemijski sustav, a glavni nedostatak je kompleksnost obrade podataka. Rezultati mjerenja male ćelije se nisu mogli modelirati zbog rasipavanja mjernih točaka u području niskih frekvencija.

Usporedbom modeliranih podataka iz velike ćelije te izravno očitanih vrijednosti otpora i kapaciteta iz velike i male ćelije utvrđeno je da se svim metodama mogu detektirati najbolji i najlošiji zaštitni premaz. Naotpornijim se pokazao bijeli epoksidni premaz pojačan staklenim ljuskicama, koji je imao najmanje vrijednosti kapaciteta i dielektrične konstante što upućuje da premaz tijekom mjerenja nije absorbirao elektrolit kojem je bio izložen. Najmanji otpor i najveći kapacitet dobiveni su za najtanji tamno sivi premaz nepoznatog polimernog sastava, kao i najveće izračunate vrijednosti dielektrične konstante koja je iznad vrijednosti karakteristične za suhi sloj premaznog sredstva što je pokazatelj da je tamno sivi premaz prilikom mjerenja upio elektrolit.

Ipak, svi izmjereni parametri pokazuju da su ispitivani premazi izrazito viskootporni i primjenjivi za zaštitu čeličnih metalnih površina.

## 7. SIMBOLI

$E, V$  – Potencijal

$I, A$  – Struja

$R, \Omega$  – Otpor

$Z, \Omega$  – Impedancija ili kompleksan otpor

$\omega, \text{rads}^{-1}$  - Kutna frekvencija

$f, \text{Hz}$  - Frekvencija

$\phi, ^\circ$  - Fazni kut

$I', A$  – Realna komponenta struje

$I'', A$  – Imaginarna komponenta struje

$E', V$  – Realna komponenta potencijala

$E'', V$  – Imaginarna komponenta potencijala

$Z', \Omega$  – Realna komponenta impedancije

$Z'', \Omega$  – Imaginarna komponenta impedancije

$|Z|, \Omega$  – Modul impedancije

$R_{el}$  ili  $R_Q, \Omega$  – Otpor elektrolita

$d, \text{cm}$  – Udaljenost između radne i referentne elektrode

$\gamma, \text{S cm}^{-1}$  – Provodnost elektrolita

$A, \text{cm}^2$  – Površina radne elektrode

$C_c, \text{pF cm}^{-2}$  - Kapacitet premaza

$\epsilon_0, \text{F cm}^{-2}$  – Permitivnost vakuumu

$\epsilon_r$  – Relativna permitivnost

$R_p, \text{G}\Omega \text{ cm}^2$  – Otpor pora

$R_{ct}, \text{G}\Omega \text{ cm}^2$  – Polarizacijski otpor

$C_{dl}, \text{pF cm}^{-2}$  – Kapacitet elektrokemijskog dvosloja

## 8. LITERATURA

1. Bos, T., Prediction of coating durability, Early detection using electrochemical methods, W. M. Bos (2008)
2. Martinez, S., Zaštita od korozije organskim premazima, Zavod za elektrokemiju, FKIT (2015)
3. Holyoake, K., Yuan, J., Electrochemical impedance spectroscopy measurements of barrier coatings, Armatec environmental Ltd, Materials Performance Technologies Ltd
4. Letardi, P., Cano, E., Electrochemical Assessment of Protection Systems on Metal Artefacts, Electrochemistry in Historical and Archaeological Conservation Workshop (2010)
5. Petrović, Ž., Vježba 4., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Zavod za elektrokemiju, FKIT (2015)
6. Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Gamry Instruments (2004)
7. Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 2: Application of EIS to Coatings, Gamry Instruments (2004)
8. Martinez, S., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, predavanje, FKIT (2015)
9. HRN EN ISO 16773-2, Boje i lakovi – Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima, Prvo izdanje (2008)
10. Gamry Instruments, EIS of Organic Coatings and Paints, Application Note (2011)
11. O' Donaghue, M., Garrett, R., Datta, V. J., Meli, P. Jr., Meilus, L., Optimizing Performance of Fast-Cure Epoxies for Pipe and Tank Linings: Chemistry, Selection, and Application, JPCL (1998)
12. HRN EN ISO 16773-3, Boje i lakovi – Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima, Prvo izdanje (2011)
13. Merten, B. J., Skaja, A., Tordonato, D., Little, D., Re-Evaluating Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Field Inspector's Toolbox, Prvo izdanje

14. O' Donaghue, M., Garrett, R., Datta, V., Roberts, P., Aben, T., Electrochemical Impedance Spectroscopy: Testing Coatings for Rapid Immersion Service, Issue of Materials Performance (2003)
15. Socci, A., Testing Coatings with EIS for Rapid Immersion, JPCL (2004)
16. Moreno, C., Hernandez, S., Santana, J.J., Gonzalez – Guzman, J., Souto, R.M., Gonzalez, S., Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012)

## 9. ŽIVOTOPIS

Rođen sam 4. svibnja 1990. godine u Zagrebu. Osnovnu školu „Eugen Kvaternik“ završio sam 2004. godine u Velikoj Gorici, a 2008. godine završio sam Opću gimnaziju također u Velikoj Gorici. Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, smjer Primjenjena kemija upisao sam 2009. godine. Stručnu praksu odradio sam u razdoblju od 20. srpnja do 14. kolovoza 2015. godine, u Odjelu za zdravstvenu ispravnost, kvalitetu hrane i predmeta opće uporabe Nastavnog zavoda za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“.